

Publication No.: JP 11-153859-A (Kokai)

Date of publication: 1999/06/08

Application No.: JP 97319684

Date of filing: 1997/11/20

Applicant: Konica

Title: IMAGE FORMING MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

**Claims:**

Claim 1: An image forming material comprises (1) the dye having the absorption peak in the wavelength region of 400-1200 nm, (2) the compound to be allowed to generate an acid by irradiation with heat or activating rays, (3) the compound to be insolubilized in the developing solution in the presence of an acid and (4) the resin soluble or dispersible in water.

Claim 2: An image forming material of claim 1, wherein the dye having the absorption peak in the wavelength region of 400-1200 nm is an infrared absorber.

Claim 3: An image forming material of claim 1 or 2, wherein this water soluble or dispersible resin is the ones having phenolic hydroxyl groups or water-soluble latex.

Claim 4: An image forming material of any one of claims 1 to 3, wherein the compound capable of generating the acid by irradiation with heat or activated rays is an aminoplast.

Claim 5: An imaging forming method comprising the steps of: the responsive layer consisting of an image forming material according to any one of claims 1 to 4 is imagewise exposed and then removed of the unexposed parts of the responsive layer by using the aqueous developing solution.

Claim 6: An imaging forming method of claim 5, wherein the responsive layer is heated at 80-150 deg-C after exposure, before being developed.

Claim 7: An imaging forming method comprising the steps of: the responsive layer consisting of an image forming material according to claim 2 is imagewise exposed by infrared laser and then removed of the unexposed parts of the responsive layer by using the aqueous developing solution.

**Example1:**

The composition of coating solution is as follows. (wt ratio)

IR-dye (containing -SO <sub>3</sub> Na group)	1.0
Triazine compound (-CCl <sub>3</sub> , -Ph-OMe)	3.0
Hexamethoxymethyl melamine	20.0
MMA/Acrylic acid Na salt (70/30, Mw = 10,000 )	75.0
BOH	0.5
PGM (Solvent)	1000.0

Pre-heat : 120 deg-C, 1 min.

Developer : 1% Butylcellosolve solution



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-153859  
(43) Date of publication of application : 08. 06. 1999

---

(51) Int. Cl. G03F 7/004  
G03F 7/004  
B41C 1/055  
B41M 5/26  
B41N 1/14  
G03F 7/00

---

(21) Application number : 09-319684 (71) Applicant : KONICA CORP  
(22) Date of filing : 20. 11. 1997 (72) Inventor : HIRAI KATSURA  
KUDO SHINJI  
HATTORI RYOJI

---

## (54) IMAGE FORMING MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable recording using semiconductor infrared laser beams and attainment of sufficient sensitivity even in the case of processing with an aqueous developing solution and shortening of developing time by forming a responsive layer containing a dye having an absorption peak in a specified region and a compound to be allowed to generate an acid by irradiation with heat or activating rays and a compound to be insolubilized in the developing solution in the presence of an acid and a resin soluble car dispersible in water, on a support.

SOLUTION: This responsive layer contains the dye having the absorption peak in the wavelength region of 400-1200 nm, and the compound to be allowed to generate an acid by irradiation with heat or activating rays and the compound to be insolubilized in the developing solution in the presence of an acid and the resin soluble or dispersible in water, on the support. This dye having the above absorption peak is an infrared absorber, and this water soluble or dispersible resin is the ones having phenolic hydroxyl groups or water-soluble latex particles. The compound capable of generating the acid by irradiation with heat or activated rays is an aminoplast. This responsive layer is imagewise exposed and then removed of the unexposed parts of the responsive layer by using the aqueous developing solution.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2000 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim]

[Claim 1] The image formation material characterized by having an induction layer containing the resin of the compound which may generate an acid by irradiation of the coloring matter which has an absorption peak, heat, or an activity beam of light, the compound which can insolubilize to a developer under presence of an acid and water solubility, or water dispersibility in 400-1200nm on a base material.

[Claim 2] The image formation material of the claim 1 publication to which the coloring matter which has an absorption peak in the above-mentioned 400-1200nm is characterized by being an infrared-absorption agent.

[Claim 3] The claim 1 to which the above-mentioned water solubility or a water dispersibility resin is characterized by being a water dispersibility latex particle, including a phenolic hydroxyl group, or an image formation material given in two.

[Claim 4] 3 is [ the claim 1 characterized by the compound which can insolubilize to alkali under presence of the above-mentioned acid being an amino plast, or ] an image formation material given in 1 term either.

[Claim 5] 4 is [ the claim 1 or ] the image formation technique characterized by removing the induction layer of the unexposed section for the induction layer of an image formation material given in 1 term after picture image exposure using a drainage-system developer either.

[Claim 6] The image formation technique of the claim 5 publication characterized by heat-treating an induction layer at 80-150 degrees C after exposure and before development.

[Claim 7] The image formation technique characterized by removing the induction layer of the unexposed section using a drainage-system developer after performing picture image exposure by the infrared laser in the induction layer of the image formation material of claim 2 publication.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the image formation material which has the negative-mold induction layer in which image formation is possible by exposure especially by infrared radiation about the image formation material in which drainage-system development is possible. Moreover, it is related with the technique of carrying out image formation using it.

[0002]

[Prior art] The technique indicated by the U.S. patent of No. 5,340,699 is indicated as a printing version material used for the platemaking technique in which digital storage is possible, i.e., CPT, (computer two plate) by cheap and compact infrared semiconductor laser. That is, it is the technique of obtaining the image formation material of a negative mold by heat-treating after picture image exposure and before a development using the image formation material of infrared photosensitivity which has a sensitization layer containing an acid generator, an acid cross linking agent (resol resin), a binder (novolak resin), and an infrared-absorption agent as requirements for a configuration. The coloring matter which can absorb infrared-laser light by this is made into indispensable requirements, this coloring matter is included in the sensitization layer of an image formation material, and, thereby, the image formation by exposure of the above-mentioned infrared semiconductor laser etc. becomes possible.

[0003] However, although the conventional pH still needs to use 12 or more strong-base developers about a developer, when there is a point which should be taken into consideration on a labor environment, waste fluid processing is also complicated, is cost quantity, and can never say that it is desirable. Sufficient photographic sensitivity is not obtained but, moreover, the fact also requires development time.

[0004]

[Object of the Invention] Even if this invention is made in view of the above-mentioned situation, it can record the 1st purpose by infrared semiconductor laser and it uses less than pH 12 drainage-system developer, it is offering the image formation material in which development's is possible, and even if the 2nd purpose performs drainage-system development, it is offering the image formation technique which attained compaction of sufficient photographic sensitivity and development time.

[0005]

[The means for solving a technical problem] The above-mentioned purpose of this invention was attained by the following configurations.

[0006] 1) The image formation material characterized by having an induction layer containing the resin of the compound which may generate an acid by irradiation of the coloring matter which has an absorption peak, heat, or an activity beam of light, the compound which can insolubilize to a developer under presence of an acid and water solubility, or water dispersibility in 400-1200nm on a base material.

[0007] 2) The image formation material of one above-mentioned publication to which the coloring matter which has an absorption peak in the above-mentioned 400-1200nm is characterized by being an infrared-absorption agent.

[0008] 3) An image formation material the above 1 to which the above-mentioned water solubility or a water dispersibility resin is characterized by being a water dispersibility latex particle, including a phenolic hydroxyl group, or given in two.

[0009] 4) The above 1 characterized by the compound which may generate an acid by irradiation of the above-mentioned heat or an activity beam of light being an amino plast, or 3 image formation materials given in one either.

[0010] 5) The image formation technique characterized by removing the induction layer of the unexposed section for the above 1 or the induction layer of an image formation material given in one either of 4 after picture image exposure using a drainage-system developer.

[0011] 6) The image formation technique of five above-mentioned publication characterized by heat-treating an induction layer at 80-150 degrees C after exposure and before development.

[0012] 7) The image formation technique characterized by removing the induction layer of the unexposed section using a drainage-system developer after performing picture image exposure by the infrared laser in the induction layer of the image formation material of two above-mentioned publication.

[0013] Hereafter, this invention is explained in detail.

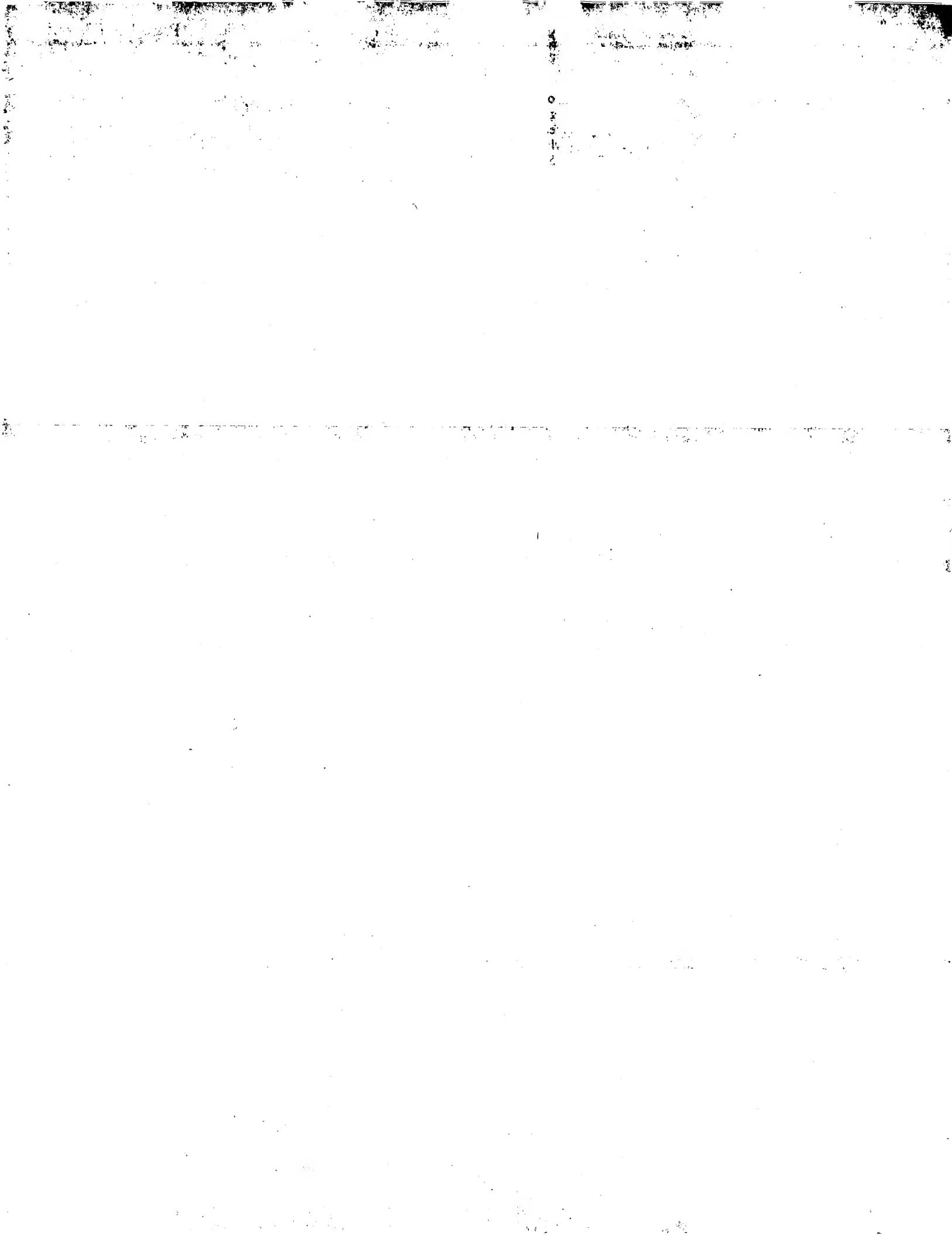
[0014] The image formation material of this invention is characterized by having an induction layer containing the resin of the compound which may generate an acid by irradiation of the coloring matter which has an absorption peak, heat, or an activity beam of light, the compound which can insolubilize to a developer under presence of an acid and water solubility, or water dispersibility in 400-1200nm on a base material. First, the resin of water solubility or water dispersibility is explained.

[0015] [1] The resin (high molecular compound) of the water solubility used for an image formation material (resin of water solubility or water dispersibility) this invention or water dispersibility shows the compound in which the 1-10-micrometer dry paint film which consists of this resin is removed using the developer of the aqueous solution which has water of 20-40 degrees C or 5% or less of alcohols, and ether, and deals. The vinyl-polymerization field containing the water-soluble monomer listed to below as the example can be used.

[0016] 1) Amide system monomers, such as Nonion system monomer acrylamide, methacrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dimethyl methacrylamide, diacetone acrylamide, diacetone methacrylamide, N-isopropyl acrylamide, N-isopropyl methacrylamide, a screw (acrylamide) acetic acid, and N-isopropyl acrylamide.

[0017] N-vinyl monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, N-vinyl oxazolidone, and N-vinyl \*\*\*\*\* imide.

[0018] Hydroxyalkyl acrylate, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxy propylacrylate, 2-hydroxy propyl methacrylate, glycerol dimethacrylate, and glycerol monochrome methacrylate



[0019] The acrylate containing an alkylene glycols component, such as polyethylene glycol monomethacrylate, \*\*\*\*\* glycol monochrome methacrylate, polyethylene polypropylene glycol monomethacrylate, polyethylene-glycol polytetramethylene methacrylate, and those monoalkyl ether

[0020] An N-methylol acrylamide, N-methylol methacrylamide, methylene screw acrylamide, methylene screw methacrylamide, N, and N'-(1, 2-dihydroxy) ethylene screw acrylamide, 1 and 3, 5-thoria chestnut roil hexahydro-s-triazine, vinyl alcohol, allyl alcohol, vinyl acetate, etc.

[0021] 2) The alkali-metal salt which replaced carboxylic-acid inclusion monomers, such as an anion system monomer acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, a maleic acid, boletic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, and an acrylamide-N-glycolic acid, or them by Na, K, etc.

[0022] The alkali-metal salt which replaced sulfonic-acid inclusion polymers, such as a vinyl sulfonic acid, an allyl-compound sulfonic acid, an methacrylic sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, 2-sulfoethyl acrylate, 2-sulfoethyl methacrylate, 2-sulfo propylacrylate, 2-sulfo propyl methacrylate, and 2-acrylamide-isobutane, or them by Na, K, etc.

[0023] Phosphoric-acid inclusion polymers, such as \*\* phosphorus acrylate, \*\* phosphorus methacrylate, and a \*\* phosphorus acrylamide.

[0024] 3) Amino alkyl acrylate, quarternary ammonium salt of those, such as cation system monomer 2-dimethylamino-ethyl acrylate and 2-dimethylaminoethyl methacrylate.

[0025] Amino alkyl methacrylamide, quarternary ammonium salt of those, such as a dimethylamino propyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide, and acrylamide-3-methyl butyldimethyl amine, a methacrylamide-3-methyl butyldimethyl amine, an acrylamide methyl dimethylamine, a methacrylamide methyl dimethylamine, and a methacrylamide methyl diethylamine.

[0026] 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, N-vinyl imidazole, a vinylbenzyl ammonium salt, a diaryl ammonium salt, etc.

[0027] Although it is necessary to adjust the composition ratio of the above-mentioned monomer according to the selected monomer and selected intended use, it is especially desirable five to 70%. [ 10 - 50% of ]

[0028] As other monomer components used together by the above-mentioned monomer, alkyl acrylate, such as acrylonitrile, a methacrylonitrile, styrene, the derivative and methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, and ethyl methacrylate, alkyl vinyl ether, an alkylene, etc. are mentioned.

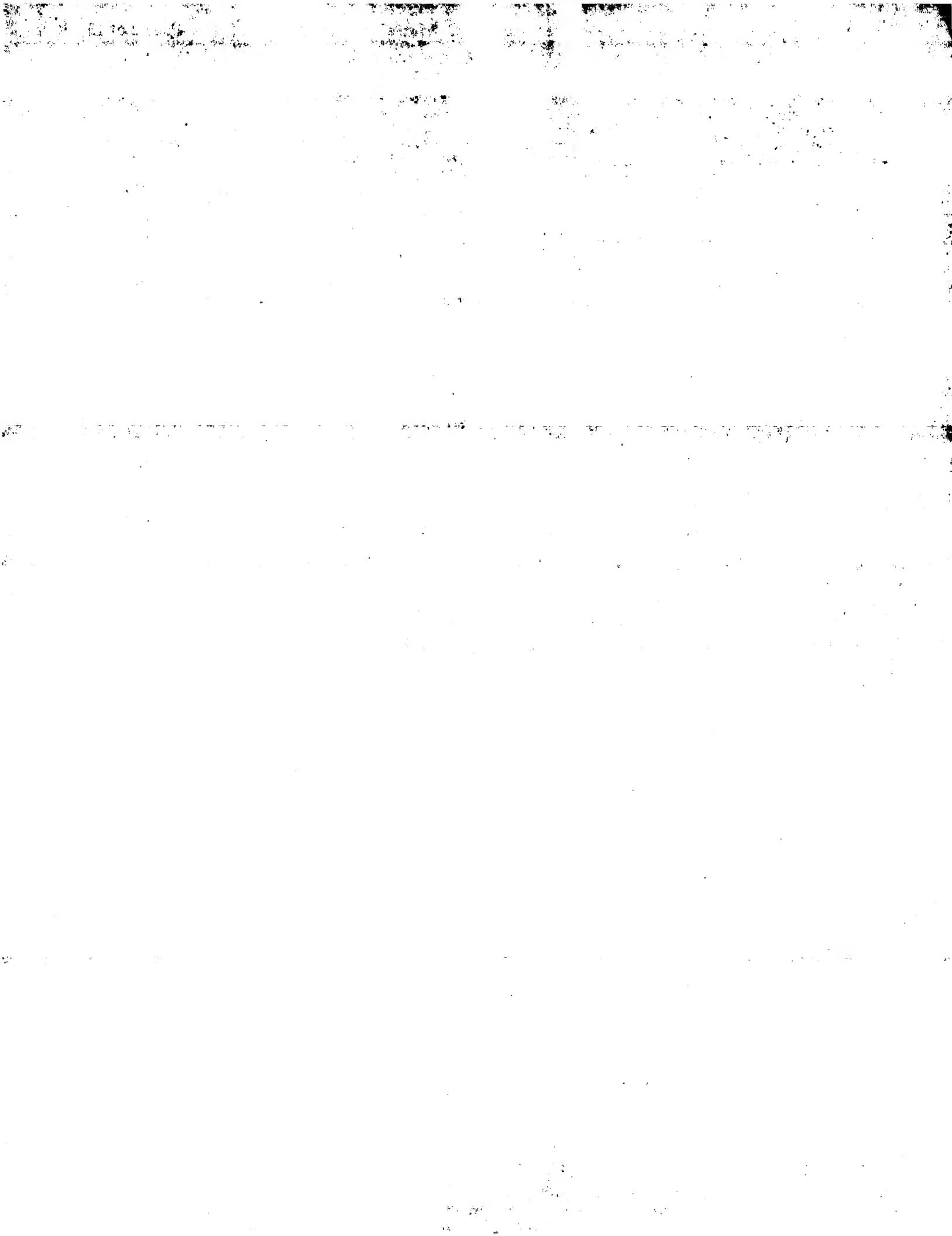
[0029] As for the weight average molecular weight (Mw) of the above-mentioned vinyl-polymerization field, 2000-100,000 are desirable. As a resin of other water solubility or water dispersibility, the nylon of water solubility or water dispersibility, polyurethane, polyester, a cellulose, gelatin, etc. can be used.

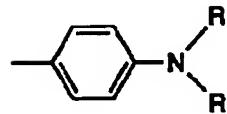
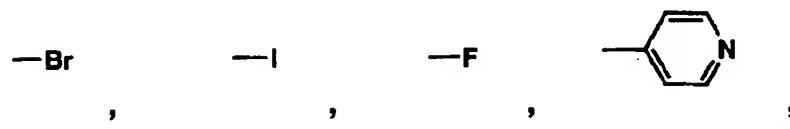
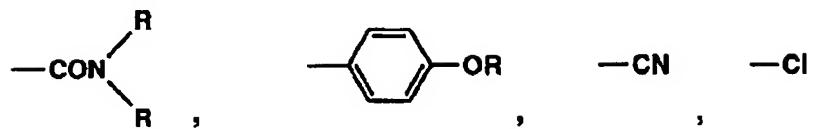
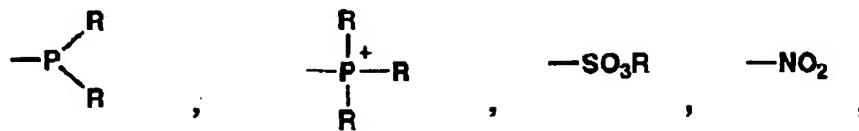
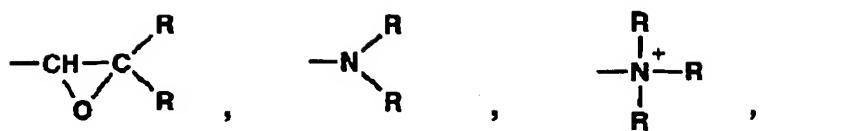
[0030] Moreover, it is desirable to use a latex particle for the resin of water solubility or water dispersibility. As for such a latex particle, what can be distributed [ insoluble and ] to the organic solvent is desirable, and the following high molecular compounds are mentioned as an example.

[0031] Polyacrylic ester or its copolymer, a polyacrylonitrile or its copolymer, polystyrene or its copolymer, polyethylene or its copolymer, a polyvinyl chloride or its copolymer, a polyvinylidene chloride or its copolymer, polyvinyl acetate or its copolymer, a resol resin or its copolymer, an ionomer resin, a polymethylmethacrylate or its copolymer, a polybutadiene, or its copolymer.

[0032] These high molecular compounds are the copolymers with the monomer which has a polar group in a principal chain or a side chain. As a desirable polar group, it is -COOR and [0033].

[ -izing 1 ]



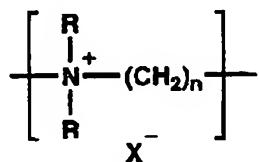


[0034] (In the above-mentioned general formula, R expresses a hydrogen atom, an alkyl group, or a ring machine.) A grade is mentioned. Especially a desirable thing is a copolymer with the monomer which has the 4th class nitrogen atom or the 4th class Lynn atom. Among these, although the 4th class nitrogen atom is included in a principal chain, as representation, it is the following general formula (1).

[0035]

[izing 2]

一般式(1)

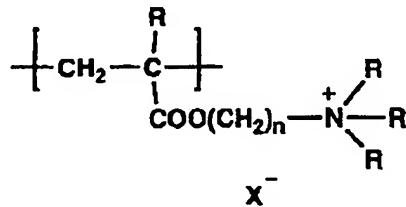


[0036] In (X-, an anion and R express an alkyl group or a ring machine, and n expresses an integer. Although there is a thing containing the so-called eye \*\*\*\*\* type monomer unit expressed with) and the 4th class nitrogen atom is included in a side chain, as representation, it is the following general formula (2).

[0037]

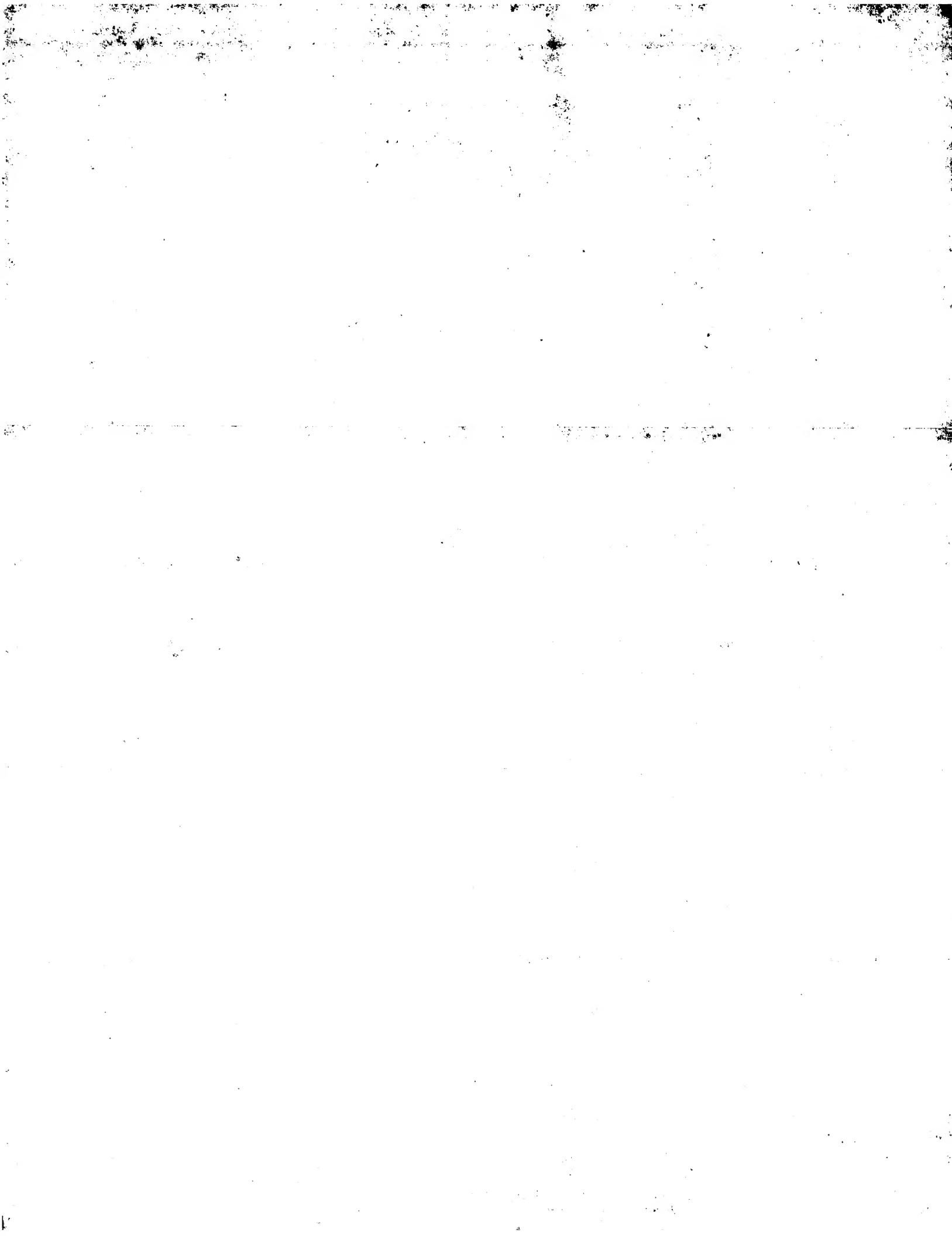
[izing 3]

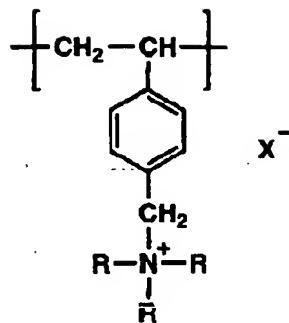
一般式(2)



[0038] In (X-, an anion and R express an alkyl group or a ring machine, and n expresses an integer. The thing containing the monomer unit of meta-chestnut \*\*\*\*\* alkylammonium expressed with), and the following general formula (3)

[0039]



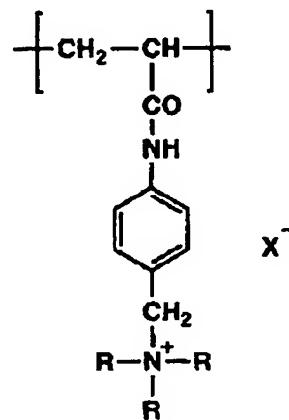
[-izing 4]  
一般式(3)

[0040] (X- expresses an anion and R expresses an alkyl group or a ring machine. It is also a thing containing the monomer unit of vinylbenzyl ammonium expressed with), and the mold which the monomer unit of this vinylbenzyl ammonium combined through the amide group, and is the following general formula (4) of a Provisional Publication No. [ 22766 / 55 to ] publication.

[0041]

[-izing 5]

一般式(4)



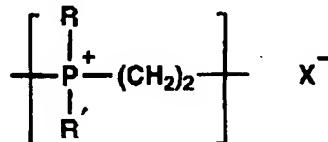
[0042] (X- expresses an anion and R expresses an alkyl group or a ring machine. There is what is expressed with).

[0043] The example of the monomer unit which, on the other hand, contains the 4th class Lynn atom in a principal chain is the following general formula (5).

[0044]

[-izing 6]

一般式(5)

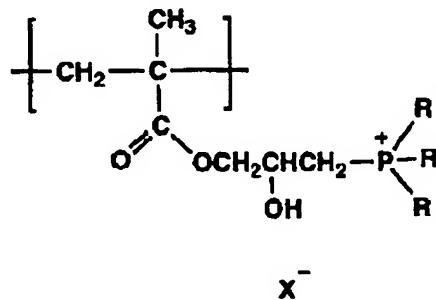


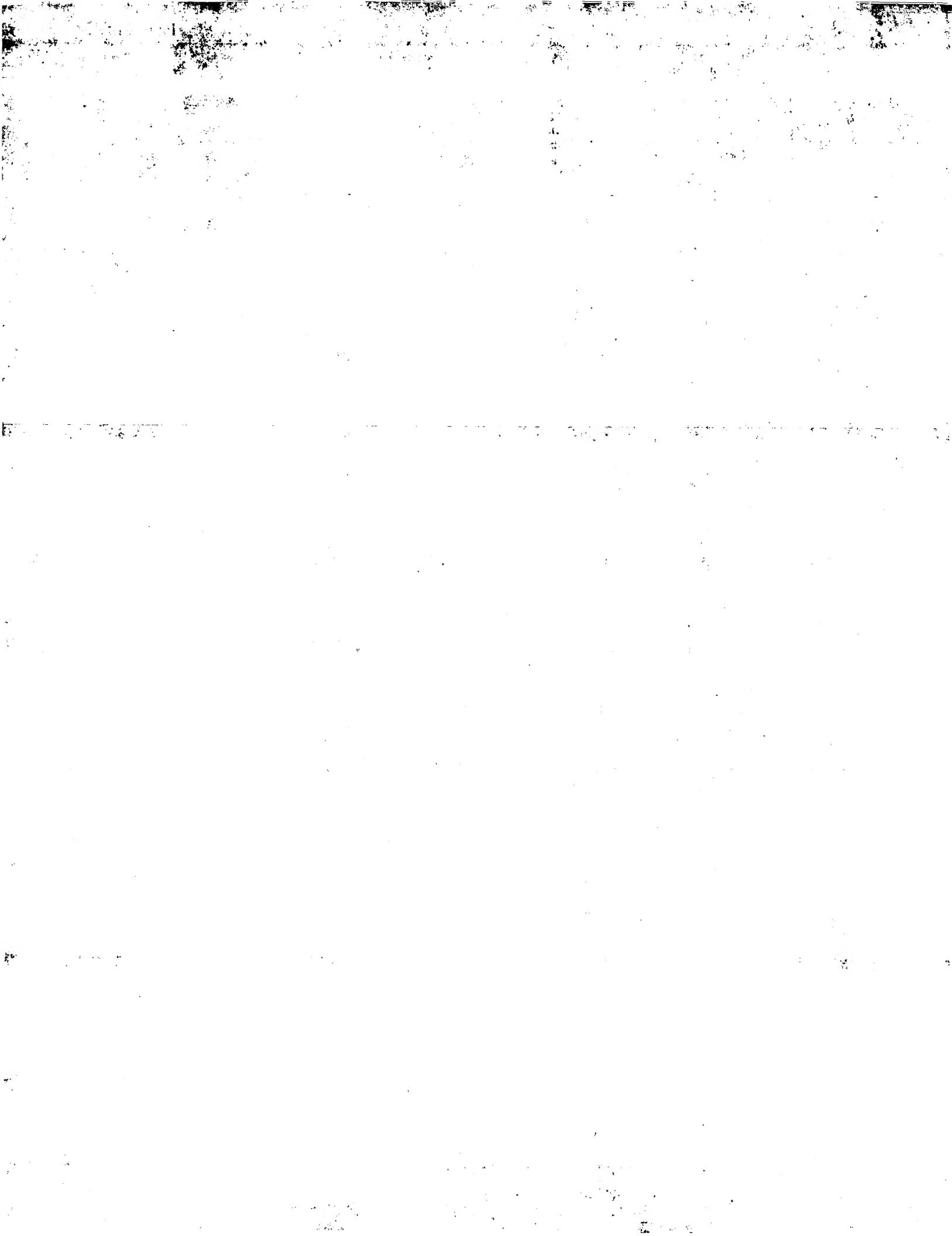
[0045] In (X-, anion, R, and R' expresses an alkyl group or a ring machine. The example which there is what is expressed with) and included in a side chain is the following general formula (6).

[0046]

[-izing 7]

一般式(6)





[0047] (X- expresses an anion and R expresses an alkyl group or a ring machine. What is expressed with) is mentioned.

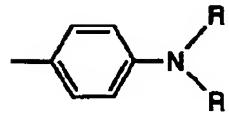
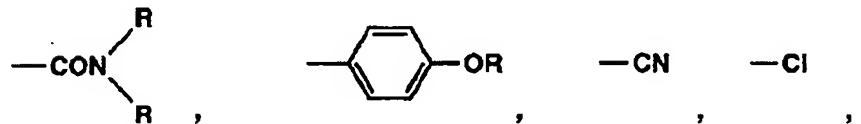
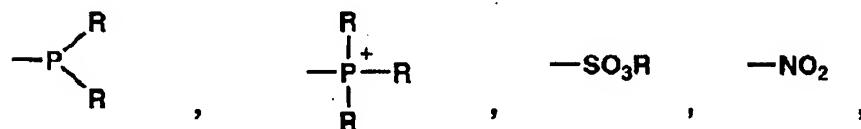
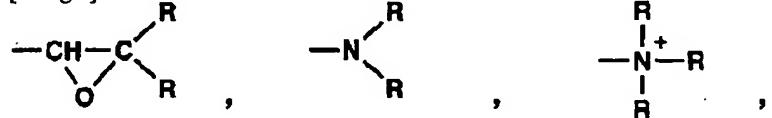
[0048] The above-mentioned general formula (1) In each of - (6), halogen ion, a sulfate ion, phosphoric-acid ion, sulfonic-acid ion, acetic-acid ion, etc. are mentioned as an example of an anion expressed with X-, for example. As an alkyl group expressed with R and R', each bases, such as a methyl, an ethyl, a propyl, an isobutyl, a pentyl, a hexyl, a heptyl, and \*\*\*\*\* are mentioned, for example, and each bases, such as an aryl, the aralkyl, cycloalkyl, for example, a benzyl, a phenyl, p-methyl benzyl, cyclohexyl, and cyclopentyl, are mentioned as a ring machine, for example. and even if the alkyl group or ring machine which is combined with N+ or P+ among the above-mentioned general formula and which was expressed with R is mutually the same, they may differ

[0049] These high-molecular compounds can be obtained by the emulsion polymerization. Moreover, it can obtain also by latex-izing the compounded polymer behind. Moreover, if possible, in order to close use of an oil-soluble ethylene nature unsaturated compound and a photopolymerization initiator, as for these latexes, it is desirable that the organic solvent distributes. Furthermore, in order to raise the stability over the organic solvent, the bridge is constructed over these latexes between molecules within grain.

[0050] That is, it is the monomer and copolymer which a grain-like variance object is polyacrylic ester or its copolymer, polystyrene or its copolymer, polyethylene or its copolymer, a polyvinyl chloride or its copolymer, a polyvinylidene chloride or its copolymer, polyvinyl acetate, or the latex of the copolymer, and have the polar group expressed with the desirable general formula of the following [ latexes / those ] as a desirable embodiment.

[0051] - COOR, [0052]

[-izing 8]



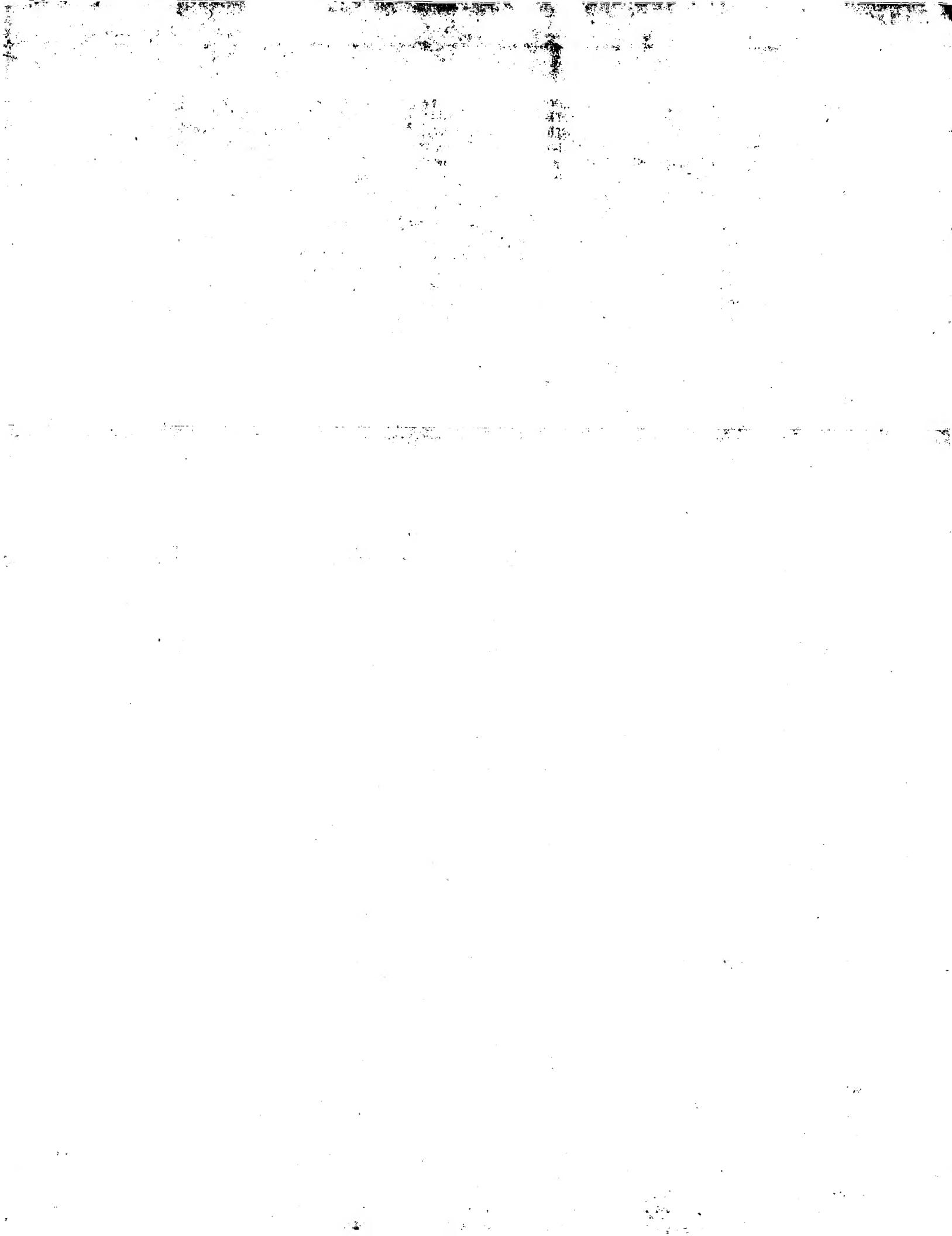
[0053] In the above-mentioned general formula, R expresses a hydrogen atom, an alkyl group, or a ring machine.

[0054] Furthermore, those latexes are having the 4th class nitrogen atom or the 4th class Lynn atom in a principal chain or a side chain, and the bridge's being constructed between molecules within grain still preferably, and using the organic solvent as a dispersion medium preferably especially preferably.

[0055] The particle size of the grain-like variance object used for these this inventions has the desirable domain of 10nm - 1 micrometer. If particle size is larger than 1 micrometer, the resolution of the picture image finally acquired becomes bad, and manufacture on the parenchyma is difficult for the grain with a particle size smaller than 10nm.

[0056] As for this invention, it is desirable that water solubility or a water dispersibility resin contains a phenol nature hydroxyl for the enhancement in photographic sensitivity of an image formation material. Although a phenol nature hydroxyl is contained, the vinyl-polymerization field which consists of the vinyl monomer component containing a phenol nature hydroxyl as an example can be used. As this monomer component, a vinyl phenol, hydroxyphenyl methacrylamide, hydroxyphenyl methacrylate, N-hydroxyphenyl maleimide monomer, and its derivative can be mentioned.

[0057] The above high molecular compound can use independent or a plurality together. Moreover, what is necessary is just to adjust suitably about a modality and a composition ratio according to the photographic sensitivity of an image formation material, development nature, in addition intended use.



[0058] Next, other induction layer constituents which form an induction layer are described.

[0059] (Compound which may generate an acid by irradiation of heat or an activity beam of light) As a compound (the following, acid generator) which may generate an acid by irradiation of heat or an activity beam of light, various kinds of well-known compounds and mixture are mentioned. For example, salts, such as BF<sub>4</sub><sup>-</sup> of a diazonium, a phosphonium, sulfonium, and iodonium, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SiF<sub>6</sub><sup>-</sup>, and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, the alkyl onium salt of a publication number [ 42158 / four to ] publication, an organic halogenated compound, orthoquinone-diazide sulfonyl chloride, and an organic metal / organic halogenated compound are also induction layer constituents which form or separate an acid in the case of irradiation of heat or an activity beam of light, and can be used as an acid generator in an All the organic halogenated compounds theoretically known as an optical initiator of a free radical plasticity are compounds which form a halide acid, and can be used as an acid generator-in-this invention.

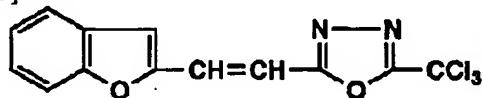
[0060] the example of the compound which forms the aforementioned halide acid \*\*\*\*\* -- the U.S. patent of No. 3,515,552 -- said -- No. 3,536,489 -- and -- said -- the compound which what is indicated by No. 3,779,778 and the West Germany country patent public presentation official report of No. 2,243,621 is mentioned, and is made to generate [ West Germany country patent public presentation official report / for example, / of No. 2,610,842 ] an acid by the photolysis of a publication can also be used Moreover, o-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid halo \*\*\*\*\* indicated by Provisional Publication No. 36209 [ 50 to ], They are the acid generator of the publication number 134410 [ seven to ], and the thing which specifically generates an acid polymer by ultraviolet rays. For example, an oxy-sulfo nil machine, The compound which has two oxy-carbonyl groups is mentioned. Moreover, the acid generator of the publication number 19666 [ four to ], Specifically, it is tetrakis. - 1, 2, 4, 5-(poly halo methyl) benzene, Aryl halides, such as tris (poly halo methyl) benzene, and the silyl ether inclusion macromolecule sulfonium salt of the publication number 342209 [ six to ], An alkyl halide The oxime sulfonate compound of the publication number 96900 [ nine to ], and the publication number 67433 [ six to ], The halogenation sulfo run derivative of the publication number 338757 [ four to ], the publication number 236024 [ six to ], The sulfonates, the diazo compound, or diazo resin of an N-hydroxy imide compound of a publication can be used [ the publication number 214391 / six to / the publication number 214392 / six to / and publication number / 244378 / seven to ] /.

[0061] In this invention, fields, such as the shelf life at the time of an organic halogenated compound using as the photographic sensitivity and the image formation material in the image formation by infrared exposure, to an acid generator is desirable. The \*\*\*\*\* diazoles which have the triazine which has a halogenation alkyl group, and a halogenation alkyl group as this organic halogenated compound are desirable, and especially s-triazine that has a halogenation alkyl group is desirable. As an example of the \*\*\*\*\* diazoles which have a halogenation alkyl group, it is 2-halo methyl of a Provisional Publication No. 74728 [ 54 to ], Provisional Publication No. 24113 [ 55 to ], Provisional Publication No. 77742 [ 55 to ], Provisional Publication No. 3626 [ 60 to ], and Provisional Publication No. [ 138539 / 60 to ] publication. - 1, 3, and 4-\*\*\*\*\* diazole system compound and the \*\*\*\*\* diazole system compound of a publication number / 46344 / four to ] publication are mentioned. 2-halo methyl - The desirable example of a compound of 1, 3, and 4-\*\*\*\*\* diazole system acid generator is given below.

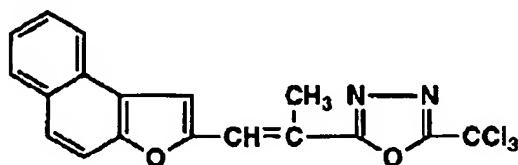
[0062]

[-izing 9]

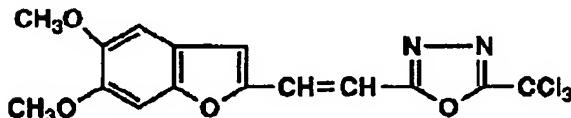
**A**



**B**



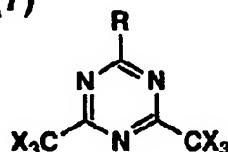
**C**



[0063] As s-triazine which has the above-mentioned halogenation alkyl group, the compound expressed with the following general formula (7) is desirable.

[0064]

[-izing 10]  
一般式(7)



[0065] In a general formula (7), R expresses the phenyl vinylene machine which may be replaced by the alkyl group, the halogenation alkyl group, and the alkoxy group, aryl groups (for example, a phenyl group, a naphthyl group, etc.), or the substitution product of those, and X3



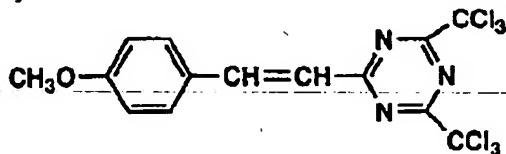
expresses a halogen atom.

[0066] The example of a compound of s-triazine system photo-oxide generating agent expressed with a general formula (7) is shown below.

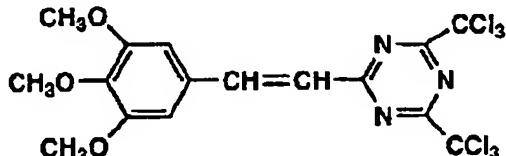
[0067]

[-izing 11]

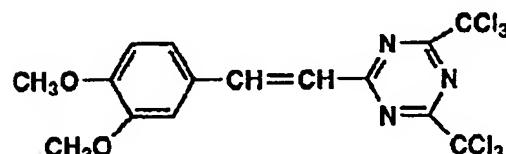
(1)



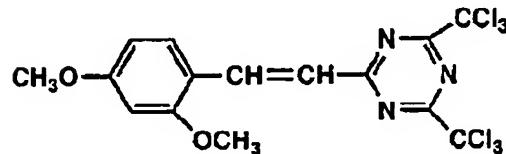
(2)



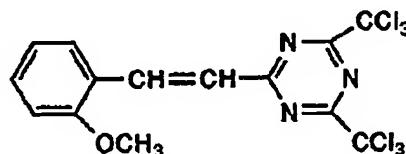
(3)



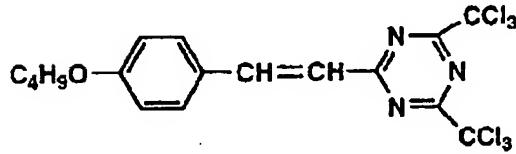
(4)



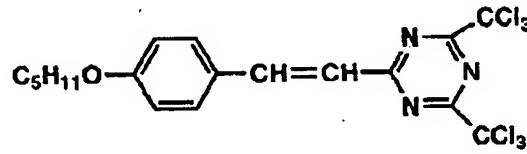
(5)



(6)



(7)

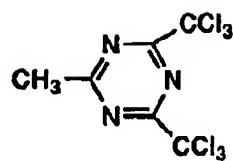


[0068]

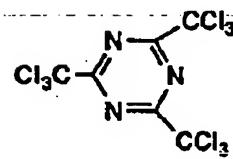
[-izing 12]



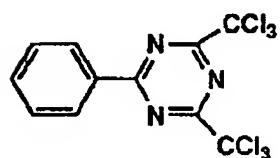
(8)



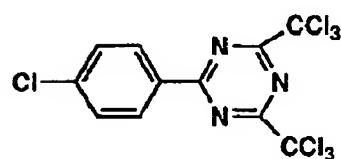
(9)



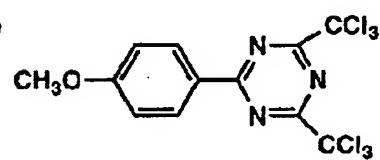
(10)



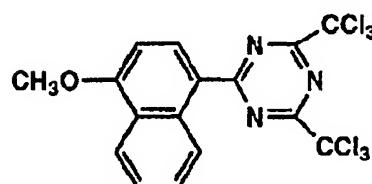
(11)



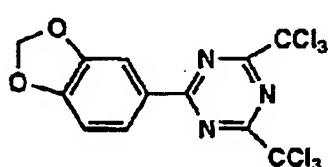
(12)

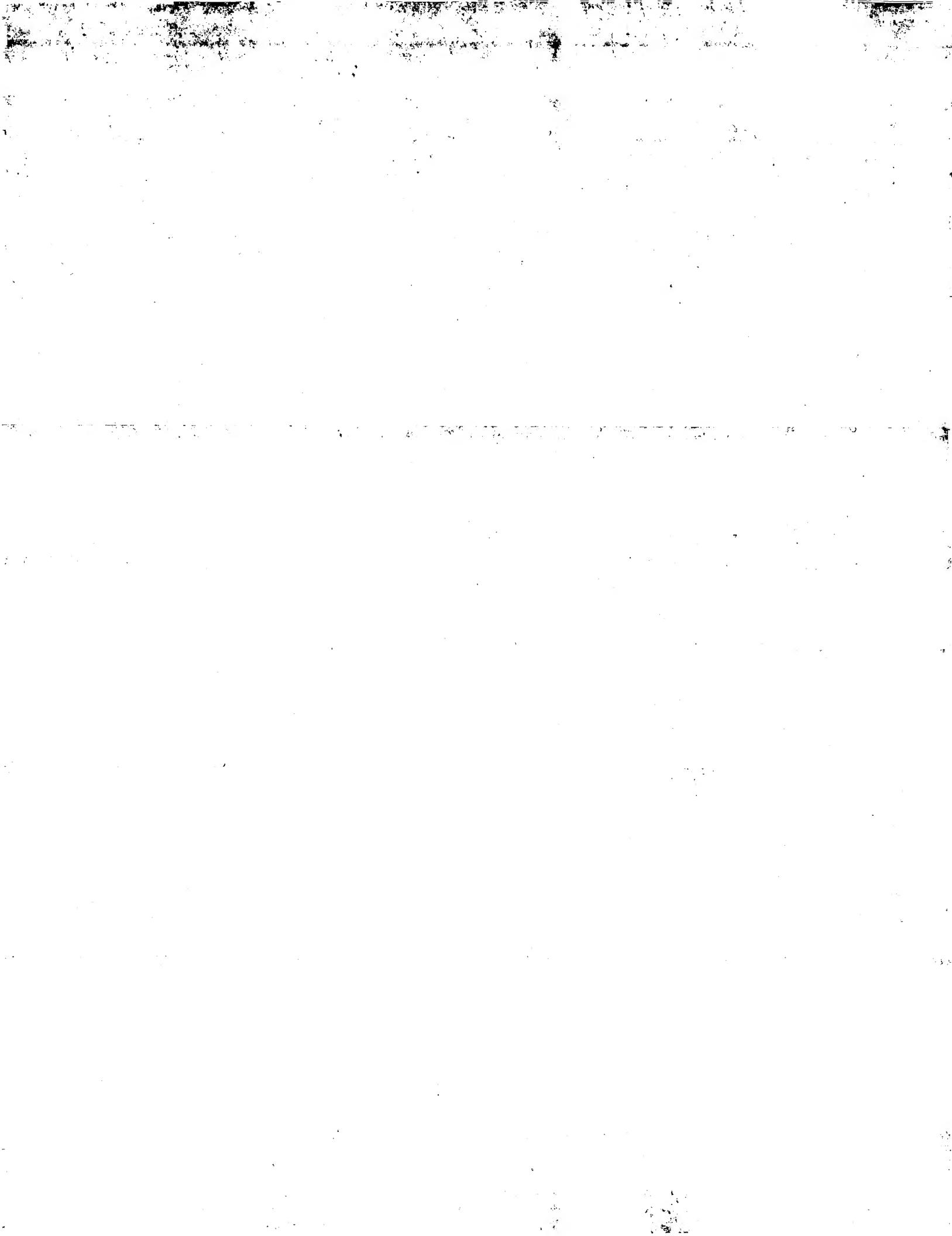


(13)

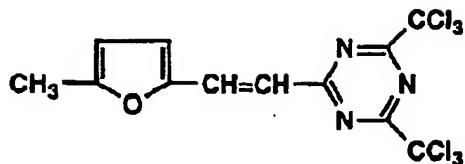


(14)

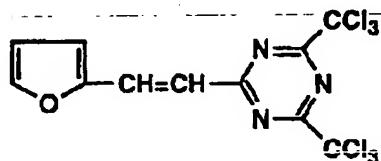
[0069]  
[-izing 13]



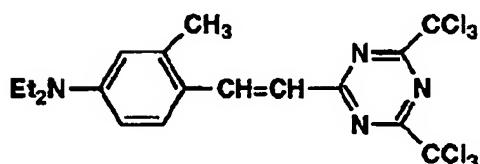
(15)



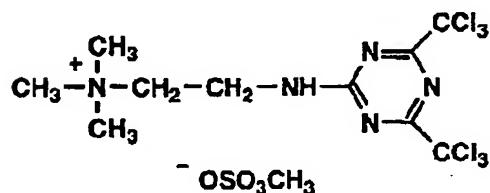
(16)



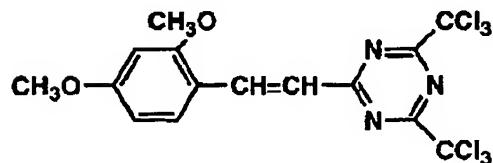
(17)



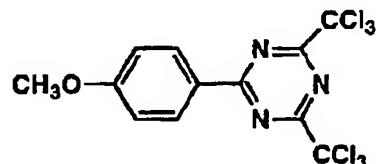
(18)



(19)



(20)



[0070] s-triazine system photo-oxide generating agent can use what is indicated again concretely the publication number 44737 [ four to ], the publication number 90633 [ nine to ], and the publication number 226454 [ four to ].

[0071] As for an acid generator, in this invention, it is desirable to correspond to 1 of the following or one either of 3.

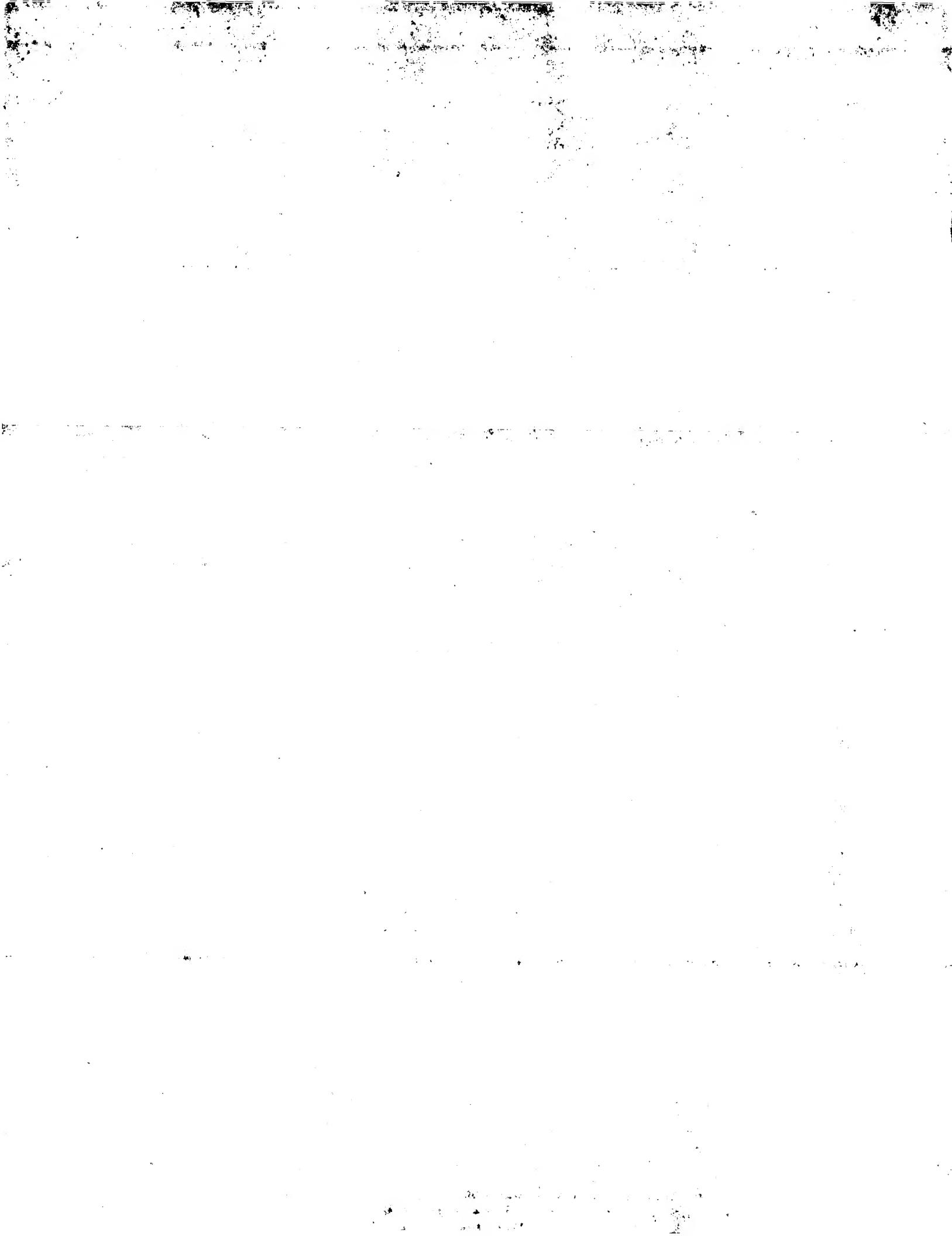
[0072] 1. It is 3. trichloroacetyl amino-group inclusion aromatic compound which has an alkali fusibility site and which is 2. \*\*\*\*\* methyl aryl ketone derivative.

[0073] The ester which consists of the combination chosen out of \*\* or \*\* of the following, for example as what has the alkali fusibility site of 1 can be mentioned.

[0074] \*\* The compound which has two or more hydroxyl groups, the compound which has an alkyl sulfonic acid and two or more \*\* phenolic hydroxyl groups, an alkyl sulfonic acid, the anthracene derivative and sulfonic acid which have two or more \*\* hydroxyl groups.

[0075] \*\* . As an acid generator which consists of ester of the compound and alkyl sulfonic acid which have two or more hydroxyl groups, the ester of alcohol nature hydroxyl groups, such as ethylene glycol, a propylene glycol, a glycerol, 1 and 2, and 4-butane triol, and an alkyl sulfonic acid is mentioned. The alkyl group of this alkyl sulfonic acid is  $C_nH_{2n+1}$ , and its thing in the domain of  $n=1-4$  is effective. What replaced a part or all of hydrogen in an alkyl group with the halogen with big electronegativity, such as a fluorine or chlorine, is effective. The alkyl sulfonate used for an acid generator does not need to make ester all of the hydroxyl groups of the compound containing two or more alcohol nature hydroxyl groups, and may leave a hydroxyl group. Thereby, the solubility over an alkaline-water solution is controllable.

[0076] \*\* . As an acid generator which consists of ester of the compound and alkyl sulfonic acid which have two or more phenolic hydroxyl groups, the ester of phenolic hydroxyl groups, such as a catechol, a resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, oxy-hydroquinone, a phloroglucine, a \*\*\*\*\* benzophenone, a tetrahydro benzophenone, and a gallate, and an alkyl sulfonic acid is mentioned, for



example. The alkyl group of an alkyl sulfonic acid is the same as that of the above-mentioned \*\*. The alkyl sulfonate used for an acid generator does not need to make ester all of the hydroxyl groups of the compound containing two or more alcohol nature hydroxyl groups, and may leave a hydroxyl group. Thereby, the solubility over an alkaline-water solution is controllable.

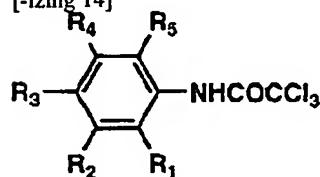
[0077] \*\*. As an acid generator which consists of ester of the anthracene derivative and sulfonic acid which have two or more hydroxyl groups, the ester of the hydroxyl group of a dihydroxy anthracene, a trihydroxy anthracene, and a tetrapod hydroxy anthracene and a sulfonic acid is mentioned, for example. As a sulfonic acid, alkyl sulfonic-acid, aryl sulfonic-acid, 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonic acid is mentioned. The alkyl of an alkyl sulfonic acid is the same as that of the above-mentioned \*\*. The sulfonate used for an acid generator does not need to make ester all of the hydroxyl groups of the compound containing two or more hydroxyl groups, and may leave a hydroxyl group. Thereby, the solubility over an alkaline-water solution is controllable.

[0078] As a \*\*\*\*\* methyl aryl ketone derivative of 2, a \*\*\*\*\* methyl aryl ketone or a dibromo methyl aryl ketone is desirable. For example, 2\*\*\*\*\* acetyl naphthalene, 2\*\*\*\*\* acetyl -6, 7-dimethoxy naphthalene, 2\*\*\*\*\* acetyl naphthalene, 2-dibromo acetyl -6, 7-dimethoxy naphthalene, 1-hydroxy-4\*\*\*\*\*-2\*\*\*\*\* acetyl naphthalene, 1-hydroxy-4\*\*\*\*\*-2-dibromo acetyl naphthalene, 2-hydroxy-1\*\*\*\*\* acetyl naphthalene, 1, 4-screw (\*\*\*\*\* acetyl) benzene, A 4 and 4'-screw (\*\*\*\*\* acetyl) biphenyl, 1 and 3, 5-tris (\*\*\*\*\* acetyl) benzene, 1 and 3, 5-tris (dibromo acetyl) benzene, etc. can be mentioned, and it is independent, or two or more sorts of these can be combined, and can be used.

[0079] Moreover, what has the following structures as a trichloroacetyl amino-group inclusion aromatic compound of 3 is still desirable.

[0080]

[-izing 14]



[0081] R1-R5 express hydrogen, a four or less-carbon number alkyl group or an alkoxy group, a halogen atom, a phenylamino machine, a phenoxy machine, a benzyl, a benzoyl, an acetyl group, and the trichloroacetyl amino group among a formula, and even if R1-R5 are the same, they may differ. Specifically For example, 4-phenoxy \*\*\*\*\* acetanilide, 4-methoxy \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 3-dimethoxy \*\*\*\*\* acetanilide, a 4-methoxy-2-clo \*\*\*\*\* acetanilide, 3-acetyl \*\*\*\*\* acetanilide, 4-phenyl \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 3, 4-trifluoromethyl \*\*\*\*\* acetanilide, 2 and 4, a 5-trimethyl \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 4, 6\*\*\*\*\* acetanilide, 2 and 4, a 6-trimethyl \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 4-dichloro \*\*\*\*\* acetanilide, 2 and 4, - dimethoxy \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 5-dichloro \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 5-dimethoxy \*\*\*\*\* acetanilide, 2, 6-dimethyl \*\*\*\*\* acetanilide, 2-ethyl \*\*\*\*\* acetanilide, A 2-full orotic \*\*\*\*\* acetanilide, 2-methyl \*\*\*\*\* acetanilide, A 2-methyl-6-ethyl \*\*\*\*\* acetanilide, 2-phenoxy acetanilide, 2-propyl \*\*\*\*\* acetanilide, 3, 4-dichloro \*\*\*\*\* acetanilide, 3, 4-dimethoxy \*\*\*\*\* acetanilide, 3, 4-dimethyl \*\*\*\*\* acetanilide, 4-butyl acetanilide, 4-ethyl acetanilide, 4-fluoro acetanilide, 4-iodine acetanilide, 4-propyl acetanilide, 2, 3, 4 and 5, a 6-pentafluoro acetanilide, A 4-propoxy acetanilide, 4-acetyl acetanilide, etc. can be mentioned, and especially these have a high thermal stability and may serve as a suitable acid generator from moreover not checking the solubility over the alkaline-water solution of an acid cross linking agent.

[0082] In this invention, the organic halogenated compound from fields, such as the photographic sensitivity in the image formation by infrared exposure and shelf life, and a diphenyliodonium salt are desirable. As this organic halogenated compound, especially s-triazine that has a halogenation alkyl group is desirable. Moreover, maximum absorption wavelength lambda<sub>max</sub> of an acid generator has desirable 200-350nm, and, as for especially molar-extinction-coefficient epsilon in lambda<sub>max</sub>, 20,000 or more are [ 10,000 or more ] desirable.

[0083] In this invention, even when an acid generator is independent one sort, two or more combined use is possible, although the content is broadly changeable with the chemical property and an induction layer constituent, or its physical properties, the domain of about 0.1 - 20 % of the weight of abbreviation is suitable for it to the dryness of an induction layer constituent, or the total weight of the solid content of an induction layer, and it is 0.2 - 10% of the weight of a domain preferably.

[0084] (Compound which can insolubilize to alkali under presence of an acid) The compound which it insolubilizes [ compound ] under presence of an acid and may reduce the solubility over alkali as a compound (following and acid insolubilization agent) which can insolubilize to alkali under presence of an acid is mentioned. As a grade which may reduce the solubility over alkali Constructing a bridge with an alkali fusibility resin etc. that this resin should just change to the physical properties which show entire alkali insolubility by finally insolubilizing specifically Insolubility is shown to the alkali solution which what was originally an alkali fusibility uses as a developer in an operation of the aforementioned acid insolubilization agent with heat or an activity beam of light, and the status remain on the printing version is expressed. As this acid insolubilization agent, although the derivative of a methylol machine or a methylol machine, melamine resin, a furan resin, an isocyanate, a blocked-isocyanate (isocyanate with a protective group), etc. are mentioned, the compound or resin which has the methylol machine or the acetylation methylol machine is desirable.

[0085] An acid insolubilization agent can mention the compound, the alicyclic alcohol, and/or heterocycle formula alcohol which are expressed with the polymer, the amino plast, and general formula (p) which have in a molecule the aromatic series which have the 2nd class which has the compound which contains a silanol compound, a carboxylic acid, or its derivative further, a hydroxy-group inclusion compound, the compound which has the double bond of cationic polymerization nature, and an aromatic machine or the 3rd class alcohol, a methylol machine, an alkoxy methyl group, or an acetoxy methyl group. Hereafter, it explains in the order of.

[0086] As a silanol compound, the hydroxyl combined per silicon atom and with the silicon atom is averaged, and it has one or more pieces. An average is that the same effect will be acquired for example, in a compound here if there is one silicon atom which two hydroxyls have combined even if there is one silicon atom which the hydroxyl has not combined. As such a silanol compound, they are for example, a diphenyl silane diol, a triphenyl silanol, and \*\*\*\*. - (1, 3, 5, 7\*\*\*\*\*)-1, 3 and 5, 7-tetrapod phenyl cyclotetrasiloxane, etc. can be used.

[0087] As for the amount of a silanol compound, it is desirable that it is 5 - 70% of the weight of a domain.

[0088] As a compound containing a carboxylic acid or a carboxylic-acid derivative, copolymers, such as acid anhydrides, such as aromatic



ester, such as aromatic carboxylic acids, such as a cinnamic acid, a benzoic acid, a tolyl acetic acid, a toluic acid, and an isophthalic acid, an isophthalic-acid dimethyl, and isophthalic-acid G t-butyl, an anhydrous glutaric acid, a succinic anhydride, and a benzoic anhydride, a styrene maleic anhydride copolymer, and a styrene-methacrylic-acid copolymer, are mentioned.

[0089] As a compound which has a hydroxyl, high molecular compounds, such as polyhydric alcohol, such as a glycerol, poly-p-hydroxy styrene, a p-hydroxy styrene copolymer, and a novolak resin, are mentioned.

[0090] The compound which has a carboxylic acid or its derivative, and the compound which has a hydroxyl have desirable combined use, and, as for the composition ratio, it is desirable that it is the domain of 1:30-30-1 in equivalent ratio. One side of a compound which has the compound which has a hydroxyl and a carboxylic acid, or its derivative may be a high molecular compound. When the compound which has a hydroxyl is a high molecular compound, it is desirable to use the amount of the domain of 1-50 for a carboxylic acid or its derivative by the weight ratio to this high molecular compound 100. Moreover, when the compound which has a carboxylic acid or its derivative is a high molecular compound, it is desirable to use the amount of the domain of 1-20 for the compound which has a hydroxyl to this high molecular compound 100 by the weight ratio.

[0091] It is desirable that either is a high molecular compound at least of the compound which has the compound and hydroxyl which have a carboxylic acid or its derivative from the point of a paint film plasticity. However, what is necessary is just to enable paint film formation by the technique of mixing a high molecular compound, even if both are low-molecular. As this high molecular compound, an alkali fusibility polymer is mentioned as a desirable thing.

[0092] The high molecular compound which has simultaneously both the compound which has a hydroxyl, a carboxylic acid, or a carboxylic-acid derivative can be used. The copolymer of monomers, such as acrylic esters, such as methacrylic esters, such as a methyl methacrylate which is the p-hydroxy styrene, the carboxylic acid, or carboxylic-acid derivative which has a hydroxyl as this high molecular compound, and a methyl acrylate, a maleic anhydride, a methacrylic acid, and an acrylic acid, can be used.

[0093] As for the weight average molecular weight of these high molecular compounds, it is desirable that it is within the limits of 1000 to 50,000. Neither thermal resistance with molecular weight sufficient by less than 1000 nor an application property is acquired. Moreover, if molecular weight exceeds 50,000, the solubility to an alkaline-water solution is not enough, and since deformation of the pattern by the swelling accepts, a high definition is not obtained.

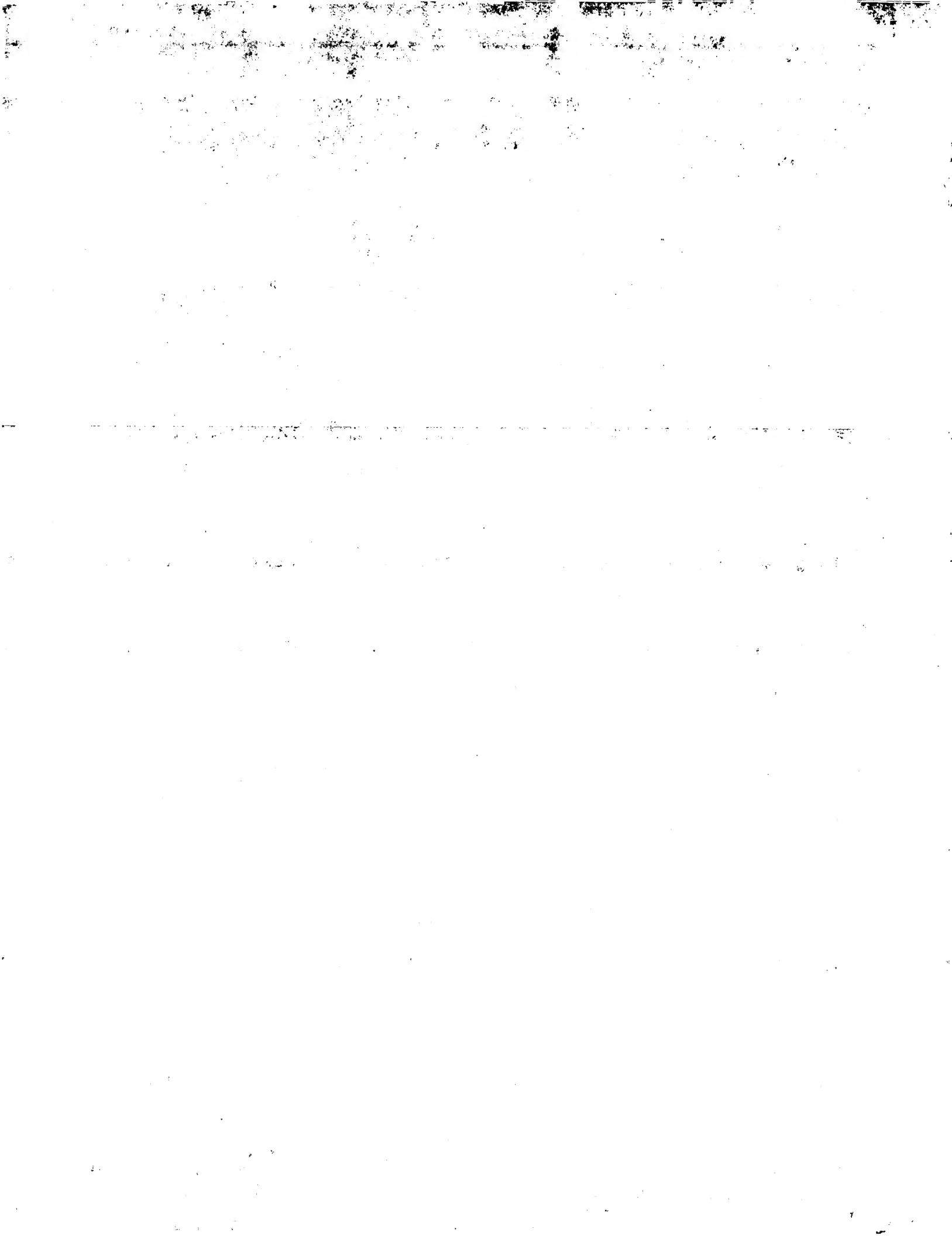
[0094] As for the amount of the compound which has a carboxylic acid or its derivative, and the compound which has a hydroxyl, it is desirable that it is 5 - 50% of the weight of a domain.

[0095] p-diisopropenylbenzene, m-diisopropenylbenzene, diphenylethylene, and indie non, as a compound which has the double bond of cationic polymerization nature, at least one kind of compound chosen out of the group expressed with an acenaphthene, 2-norbornene, 2, 5-norbornadiene, 2, 3-benzofuran, Indore, 5-methoxy Indore, 5-methoxy-2-methylindole, an N-vinyl-2-pyrrolidone, and N-vinylcarbazole can be mentioned. The amount of the compound which has a cation nature double bond has 5 - 50% of the weight of a desirable domain.

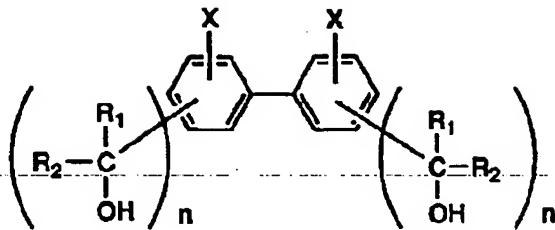
[0096] As the 2nd class which has an aromatic machine, or the 3rd class alcohol, a biphenyl derivative, a naphthalene derivative, and a triphenyl derivative are mentioned, for example, and, specifically, the compound expressed with following general formula (a) - (d) is mentioned.

[0097]

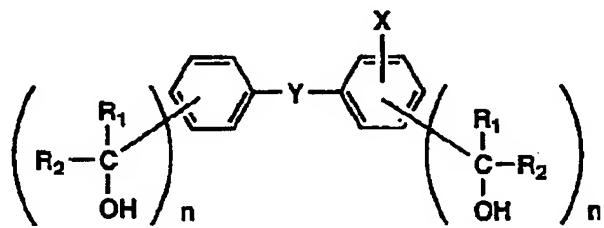
[-izing 15]



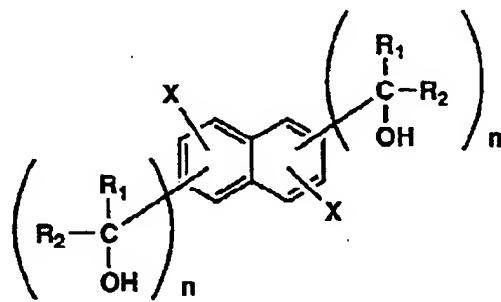
## 一般式(a)



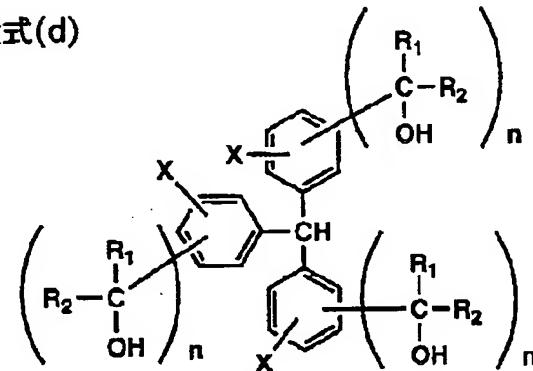
## 一般式(b)



## 一般式(c)



## 一般式(d)

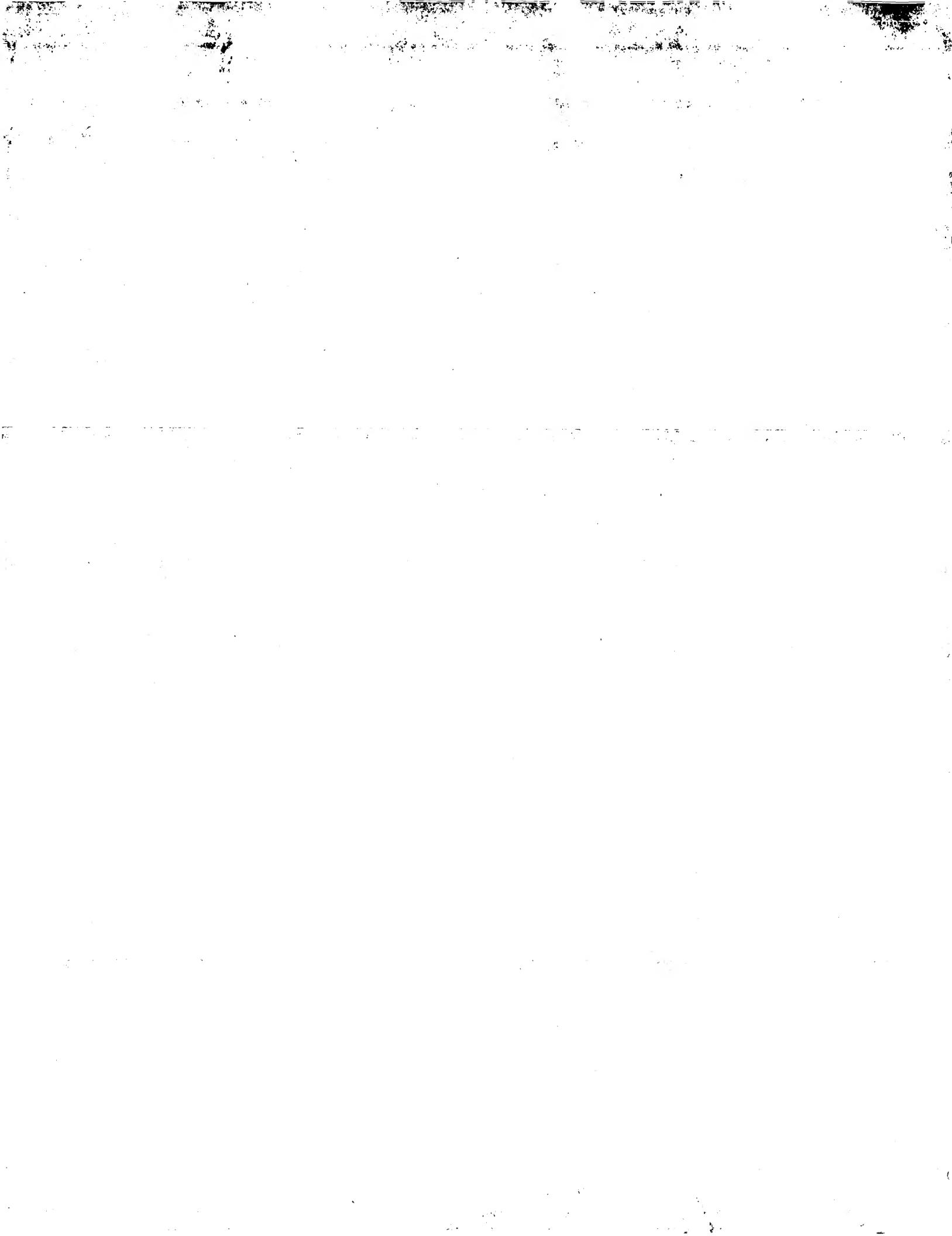


[0098] General formula (a) In - (d), it may differ, even if R1 and R2 are the same, and a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group is expressed respectively, X expresses a hydrogen atom, a halogen atom, a methyl group, or a methoxy group, Y expresses  $-SO_2-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-S-$ , and  $-C(CH_3)_2-$ , and n expresses 1 or 2.

[0099] As a concrete compound, for example A 4 and 4'-screw (alpha-hydroxy isopropyl) biphenyl, A 3 and 3'-screw (alpha-hydroxy isopropyl) biphenyl, 2 and 4, 2', and 4'-tetrapod (alpha-hydroxy isopropyl) biphenyl, A 3, 5, 3', and 5'-tetrapod (alpha-hydroxy isopropyl) biphenyl, A 4 and 4'-screw (alpha-hydroxy isopropyl) biphenyl sulfone, A 3 and 3'-screw (alpha-hydroxy isopropyl) biphenyl sulfone,



Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平11-153859**

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I	
G 03 F 7/004	5 0 3	G 03 F 7/004	5 0 3 Z
	5 0 5		5 0 5
B 41 C 1/055	5 0 1	B 41 C 1/055	5 0 1
B 41 M 5/26		B 41 N 1/14	
B 41 N 1/14		G 03 F 7/00	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全42頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-319684

(22)出願日 平成9年(1997)11月20日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 平井 桂

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 工藤 伸司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54)【発明の名称】 画像形成材料及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 水系現像を行っても良好な感度と短時間での現像性を有し、しかも印刷版として使用しても非常に良好な印刷物が得られる画像形成材料の提供。

【解決手段】 支持体上に400～1200nmに吸収ピークを有する色素、熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸の存在下でアルカリに対し不溶化し得る化合物、及び水溶性又は水分散性の樹脂を含む感應層を有することを特徴とする画像形成材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に400～1200nmに吸収ピークを有する色素、熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸の存在下で現像液に対し不溶化し得る化合物、及び水溶性又は分散性の樹脂を含む感応層を有することを特徴とする画像形成材料。

【請求項2】 上記400～1200nmに吸収ピークを有する色素が、赤外線吸収剤であることを特徴とする請求項1記載の画像形成材料。

【請求項3】 上記水溶性又は分散性樹脂が、フェノール性水酸基を含むか、又は分散性ラテックス粒子であることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成材料。

【請求項4】 上記酸の存在下でアルカリに対し不溶化し得る化合物がアミノプラスチックであることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項記載の画像形成材料。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れか1項記載の画像形成材料の感応層を画像露光後、水系現像液を用いて未露光部の感応層を除去することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 露光後、現像前に感応層を80～150℃で加熱処理することを特徴とする請求項5記載の画像形成方法。

【請求項7】 請求項2記載の画像形成材料の感応層に赤外線レーザーによる画像露光を行った後、水系現像液を用いて未露光部の感応層を除去することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水系現像可能な画像形成材料に関し、特に赤外線による露光で画像形成が可能なネガ型感応層を有する画像形成材料に関する。又それを用いて画像形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】安価でコンパクトな赤外半導体レーザーによりデジタル記録可能な製版方法、即ちC.T.P.（コンピューター・トゥー・プレート）に用いられる印刷版材料として、米国特許第5,340,699号に記載される技術が開示されている。即ち、酸発生剤、酸架橋剤（レゾール樹脂）、バインダー（ノボラック樹脂）及び赤外線吸収剤を含有する感光層を構成要件として有する赤外線感光性の画像形成材料を用い、画像露光の後、現像処理前に加熱処理を施すことによりネガ型の画像形成材料を得る技術である。これにより赤外線レーザー光を吸収可能な色素を必須の要件とし、該色素を画像形成材料の感光層中に含むもので、これにより上記の赤外半導体レーザー等の露光による画像形成が可能となる。

【0003】ところが現像液については依然として従来のpHが12以上の強アルカリ現像液を用いる必要があるが、労働環境上考慮すべき点がある上、廃液処理も煩

雑で、コスト高であり、決して好ましいとはいえない。又、充分な感度が得られておらず、しかも現像時間を要するのも事実である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は赤外半導体レーザーで記録可能で、pH12未満の水系現像液を用いても現像可能な画像形成材料を提供することであり、第2の目的は水系現像を行っても充分な感度と現像時間の短縮を達成した画像形成方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0006】1) 支持体上に400～1200nmに吸収ピークを有する色素、熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸の存在下で現像液に対し不溶化し得る化合物、及び水溶性又は分散性の樹脂を含む感応層を有することを特徴とする画像形成材料。

【0007】2) 上記400～1200nmに吸収ピークを有する色素が、赤外線吸収剤であることを特徴とする上記1)記載の画像形成材料。

【0008】3) 上記水溶性又は分散性樹脂が、フェノール性水酸基を含むか、又は分散性ラテックス粒子であることを特徴とする上記1)又は2)記載の画像形成材料。

【0009】4) 上記熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物がアミノプラスチックであることを特徴とする上記1)乃至3)の何れか1つ記載の画像形成材料。

【0010】5) 上記1)乃至4)の何れか1つ記載の画像形成材料の感応層を画像露光後、水系現像液を用いて未露光部の感応層を除去することを特徴とする画像形成方法。

【0011】6) 露光後、現像前に感応層を80～150℃で加熱処理することを特徴とする上記5)記載の画像形成方法。

【0012】7) 上記2)記載の画像形成材料の感応層に赤外線レーザーによる画像露光を行った後、水系現像液を用いて未露光部の感応層を除去することを特徴とする画像形成方法。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の画像形成材料は、支持体上に400～1200nmに吸収ピークを有する色素、熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸の存在下で現像液に対し不溶化し得る化合物、及び水溶性又は分散性の樹脂を含む感応層を有することを特徴とする。最初に、水溶性又は分散性の樹脂について説明する。

## 【0015】〔1〕画像形成材料

（水溶性又は分散性の樹脂）本発明に用いられる水溶性又は分散性の樹脂（高分子化合物）とは、該樹脂か

らなる1~10μmの乾燥塗膜が、20~40℃の水、又は5%以下のアルコール類、エーテル類を有する水溶液の現像液を用いて除去されうる化合物を示す。その具体例として以下に挙げる水溶性モノマーを含むビニル重合体を用いることができる。

【0016】1) ノニオン系モノマー

アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N-イソアプロピルメタクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸、N-イソアプロピルアクリルアミドなどのアミド系モノマー。

【0017】N-ビニルビロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルサクシンイミド、などのN-ビニルモノマー。

【0018】2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類。

【0019】ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロリレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、それらのモノアルキルエーテルなど、アルキレングリコール成分を含むアクリレート類。

【0020】N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、N, N'-(1, 2-ジヒドロキシ)エチレンビスマタクリルアミド、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビニルアルコール、アリルアルコール、酢酸ビニルなど。

【0021】2) アニオン系モノマー

アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、クロトン酸、ケイ皮酸、アクリルアミド-N-グリコール酸などのカルボン酸含有モノマー或いはそれらをNa, Kなどで置換したアルカリ金属塩。

【0022】ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、2-スルホプロピルアクリレート、2-スルホプロピルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンなどのスルホン酸含有ポリマー或いはそれらをNa, Kなどで置換したアルカリ金属塩。

【0023】含リンアクリレート、含リンメタクリレート、含リンアクリルアミドなどのリン酸含有ポリマー。

【0024】3) カチオン系モノマー  
2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類とその4級アンモニウム塩。

【0025】ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、アクリルアミド-3-メチルブチルジメチルアミン、メタクリルアミド-3-メチルブチルジメチルアミン、アクリルアミドメチルジメチルアミン、メタクリルアミドメチルジメチルアミン、メタクリルアミドメチルジエチルアミンなどのアミノアルキルメタクリルアミド類とその4級アンモニウム塩。

【0026】2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルイミダゾール、ビニルベンジルアンモニウム塩、ジアリルアンモニウム塩など。

【0027】上記モノマーの組成比は、選択したモノマーや用途に応じて調整する必要があるが5~70%、特に10~50%が好ましい。

【0028】上記モノマーに併用される他のモノマー成分としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレンとその誘導体、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレートなどのアルキルアクリレート類、アルキルビニルエーテル、アルキレンなどが挙げられる。

【0029】上記ビニル重合体の重量平均分子量(Mw)は2000~100,000が好ましい。その他の水溶性又は水分散性の樹脂として、水溶性又は水分散性のナイロン、ポリウレタン、ポリエステル、セルロース、ゼラチンなどを使用することができる。

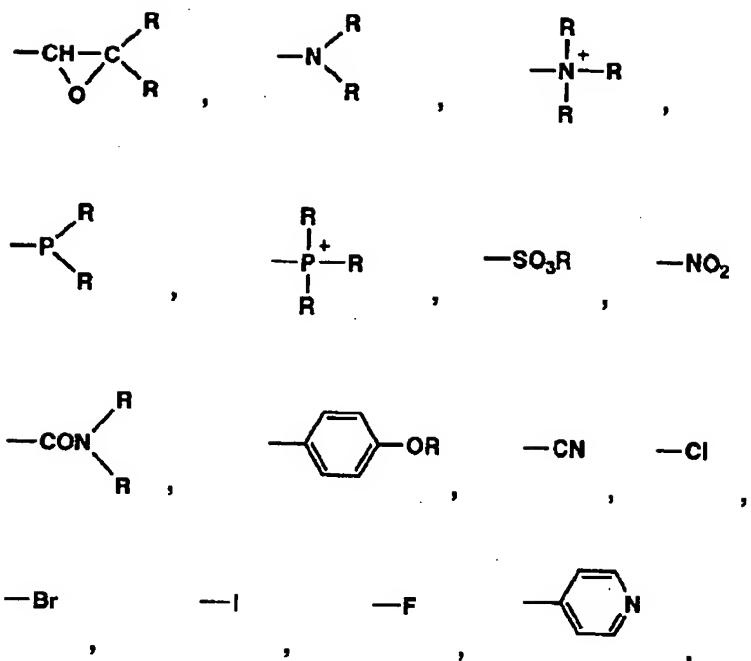
【0030】又水溶性又は水分散性の樹脂には、ラテックス粒子を使用することが好ましい。このようなラテックス粒子は、有機溶剤に不溶かつ分散可能なものが好ましく、例として以下の高分子化合物が挙げられる。

【0031】ポリアクリル酸エステル又はそのコポリマー、ポリアクリロニトリル又はそのコポリマー、ポリスチレン又はそのコポリマー、ポリエチレン又はそのコポリマー、ポリ塩化ビニリデン又はそのコポリマー、ポリ酢酸ビニル又はそのコポリマー、レゾール樹脂又はそのコポリマー、アイオノマー樹脂、ポリメチルメタクリレート又はそのコポリマー、ポリブタジエン又はそのコポリマーなど。

【0032】これら高分子化合物は主鎖又は側鎖に極性基を有するモノマーとのコポリマーである。好ましい極性基としては-COOR,

【0033】

【化1】

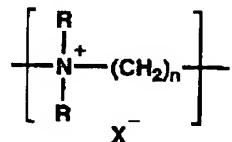


【0034】(上記一般式において、Rは水素原子、アルキル基又は炭素環基を表す。)等が挙げられる。特に好ましいのは4級窒素原子又は4級リン原子を有するモノマーとのコポリマーである。このうち、主鎖中に4級窒素原子を含むものの代表としては、下記一般式(1)

【0035】

【化2】

一般式(1)

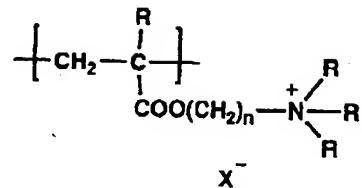


【0036】(X-はアニオン、Rはアルキル基又は炭素環基、nは整数を表す。)で表される、いわゆるアイオネン型のモノマー単位を含むものがあり、又側鎖に4級窒素原子を含むものの代表としては、下記一般式(2)

【0037】

【化3】

一般式(2)

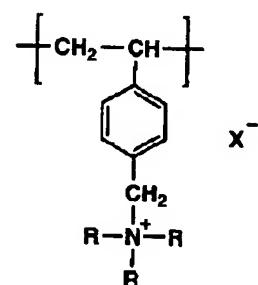


【0038】(X-はアニオン、Rはアルキル基又は炭素環基、nは整数を表す。)で表される、メタクリロキシアルキルアンモニウムのモノマー単位を含むものや、下記一般式(3)

【0039】

【化4】

一般式(3)



【0040】(X-はアニオン、Rはアルキル基又は炭素環基を表す。)で表されるビニルベンジルアンモニウムのモノマー単位を含むものや、このビニルベンジルアンモニウムのモノマー単位がアミド基を介して結合した

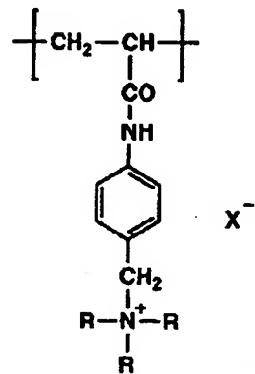
型のもとで特開昭5-22766号に記載の下記一般式

(4)

【0041】

【化5】

一般式(4)



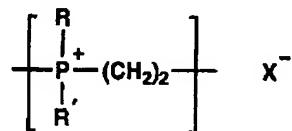
【0042】(X-はアニオン、Rはアルキル基又は炭素環基を表す。)で表されるものがある。

【0043】一方、4級リン原子を主鎖に含むモノマー単位の例は下記一般式(5)

【0044】

【化6】

一般式(5)

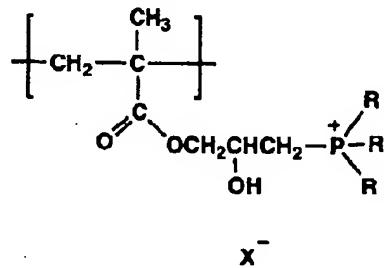


【0045】(X-はアニオン、R, R'はアルキル基又は炭素環基を表す。)で表されるものがあり、側鎖に含む例は下記一般式(6)

【0046】

【化7】

一般式(6)



【0047】(X-はアニオン、Rはアルキル基又は炭素環基を表す。)で表されるものが挙げられる。

【0048】上記一般式(1)～(6)の各々において、X-で表されるアニオンの具体例としては、例えばハロゲンイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、スルホン酸イオン、酢酸イオン等が挙げられる。R, R'で表されるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、デシル等の各基が挙げられ、又炭素環基としては、例えばアリール、アルアルキル、シクロアルキル、例えばベンジル、フェニル、p-メチルベンジル、シクロヘキシル、シクロベンチル等の各基が挙げられる。そして上記一般式中、N+又はP+に結合する、Rで表されたアルキル基又は炭素環基は、互いに同じでも、異なっていてよい。

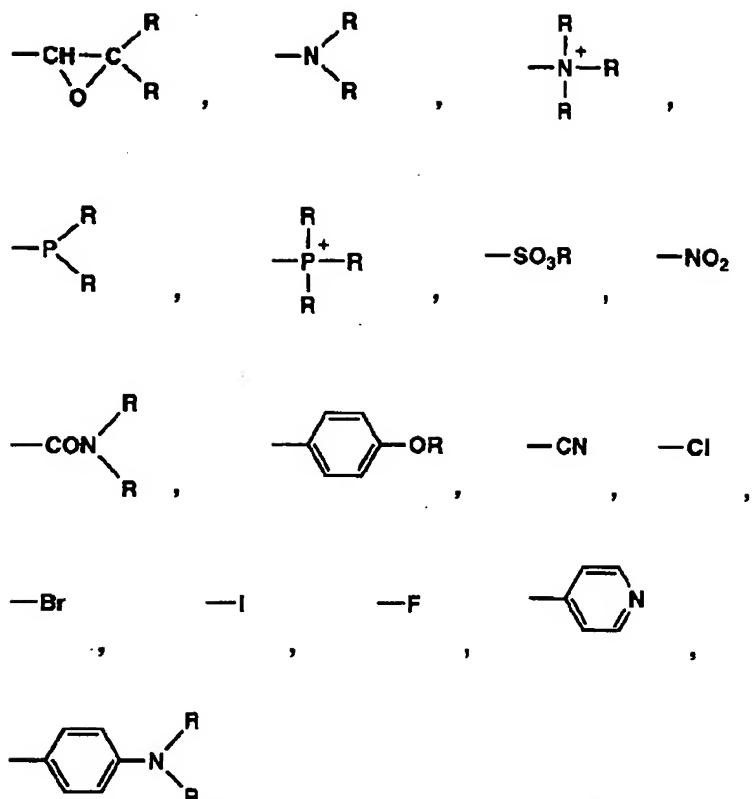
【0049】これらの高分子化合物はエマルジョン重合によって得ることができる。又合成されたポリマーを後にラテックス化することによっても得ることができる。又油溶性のエチレン性不飽和化合物、光重合開始剤の使用を可能ならしめるため、これらのラテックスは有機溶剤に分散されていることが望ましい。更にこれらラテックスは有機溶剤に対する安定性を高めるため粒子内で分子間架橋されている。

【0050】即ち、好ましい実施態様としては、粒子状分散物がポリアクリル酸エステル又はそのコポリマー、ポリスチレン又はそのコポリマー、ポリエチレン又はそのコポリマー、ポリ塩化ビニル又はそのコポリマー、ポリ塩化ビニリデン又はそのコポリマー、ポリ酢酸ビニル又はそのコポリマーのラテックスであり、好ましくはこれらのラテックスが下記の一般式で表される極性基を有するモノマーとコポリマーである。

【0051】-COOR,

【0052】

【化8】



【0053】上記一般式において、Rは水素原子、アルキル基又は炭素環基を表す。

【0054】更に好ましくはこれらのラテックスが主鎖又は側鎖に4級窒素原子又は4級リン原子を有し、更に好ましくは粒子内で分子間架橋されており、特に好ましくは分散媒として有機溶剤を用いていることである。

【0055】これら本発明に用いられる粒子状分散物の粒径は10nm～1μmの範囲が好ましい。粒径が1μmより大きいと最終的に得られる画像の解像力が悪くなり、又粒径が10nmより小さな粒子は実質上調製が困難である。

【0056】本発明は画像形成材料の感度向上のためには、水溶性又は水分散性樹脂がフェノール性ヒドロキシル基を含有することが好ましい。フェノール性ヒドロキシル基を含有するものの例として、フェノール性ヒドロキシル基を含むビニルモノマー成分から成るビニル重合体を用いることができる。該モノマー成分としてはビニルフェノール、ヒドロキシフェニルメタクリラミド、ヒドロキシフェニルメタクリレート、N-ヒドロキシフェニルマレイミドモノマーやその誘導体を挙げることができる。

【0057】以上の高分子化合物は、単独又は複数を併用することができる。又種類、組成比については画像形成材料の感度、現像性、その他用途に応じて適宜調整すればよい。

【0058】次に、感応層を形成する他の感応層組成物について述べる。

【0059】(熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物)熱又は活性光線の照射により酸を発生し得る化合物(以下、酸発生剤)としては、各種の公知化合物及び混合物が挙げられる。例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムのBF4-、PF6-、SbF6-、SiF62-、ClO4-などの塩、特開平4-42158号に記載のアルキルオニウム塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物も熱又は活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する感応層組成物であり、本発明における酸発生剤として使用することができる。原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、本発明における酸発生剤として使用することができる。

【0060】前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例としては米国特許第3,515,552号、同第3,536,489号及び同第3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第2,243,621号に記載されているものが挙げられ、又例えば西ドイツ国特許公開公報第2,610,842号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も使用することができる。又、特開昭50-36209号に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニド、特開平7-134410号の酸発生剤、具体的には紫外線で酸多量体を生成するもので例えばオキシスルホニル基、オキシカルボニル基を2個有する化合物が挙げられ、又特開平

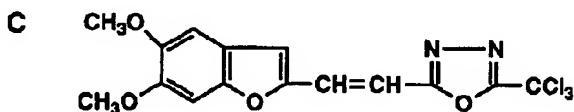
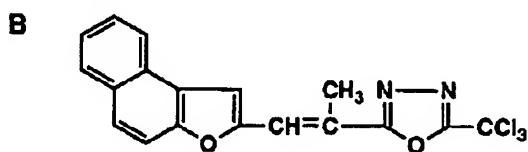
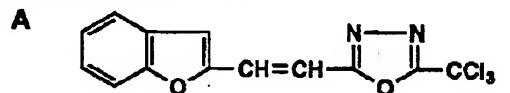
4-19666号の酸発生剤、具体的にはテトラキス-1, 2, 4, 5-(ポリハロメチル)ベンゼン、トリス(ポリハロメチル)ベンゼン等のハロゲン化アリール、又特開平6-342209号のシリルエーテル含有高分子スルホニウム塩、ハロゲン化アルキルが、特開平9-96900号及び特開平6-67433号のオキシムスルホネート化合物、特開平4-338757号のハロゲン化スルホラン誘導体、特開平6-236024号、特開平6-214391号、特開平6-214392号、特開平7-244378号に記載のN-ヒドロキシimid化合物のスルホン酸エステル類、ジアゾ化合物又はジアゾ樹脂を用いることができる。

【0061】本発明において、有機ハロゲン化合物が赤外線露光による画像形成での感度、及び画像形成材料として用いた際の保存性等の面から酸発生剤が好ましい。

該有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するトリアジン類及びハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類が特に好ましい。ハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類の具体例としては、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号及び特開昭60-138539号に記載の2-ハロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール系化合物及び特開平4-46344号に記載のオキサジアゾール系化合物が挙げられる。2-ハロメチル-1, 3, 4-オキサジアゾール系酸発生剤の好ましい化合物例を下記に挙げる。

【0062】

【化9】

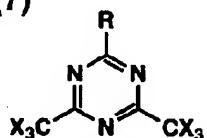


【0063】上記ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類としては、下記一般式(7)で表される化合物が好ましい。

【0064】

【化10】

一般式(7)



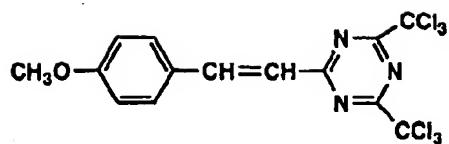
【0065】一般式(7)において、Rはアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基で置換されてもよいフェニルビニレン基又はアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)若しくはその置換体を表し、X<sub>3</sub>はハロゲン原子を表す。

【0066】一般式(7)で表されるs-トリアジン系酸発生剤の化合物例を次に示す。

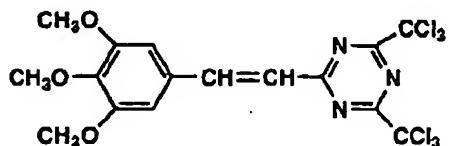
【0067】

【化11】

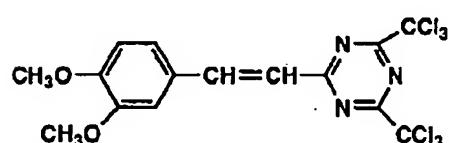
(1)



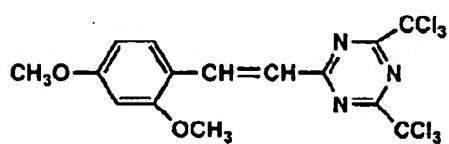
(2)



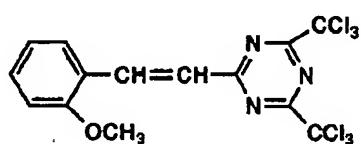
(3)



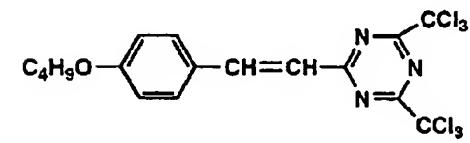
(4)



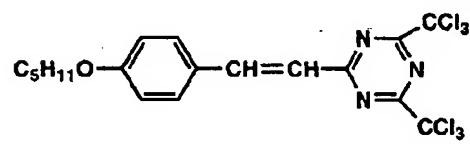
(5)



(6)



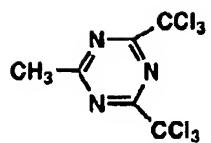
(7)



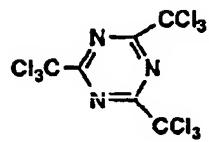
【0068】

【化12】

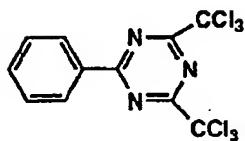
(8)



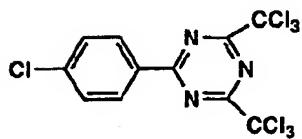
(9)



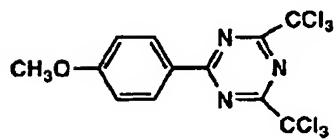
(10)



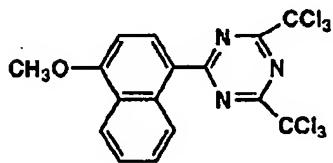
(11)



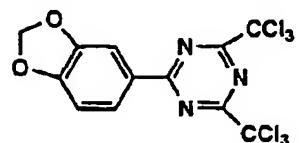
(12)



(13)



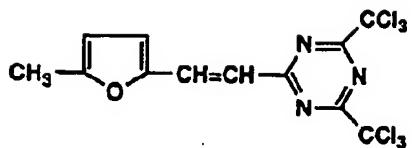
(14)



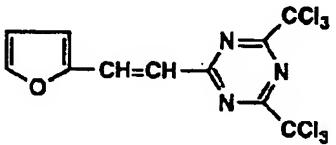
【0069】

【化13】

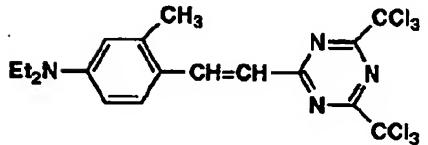
(15)



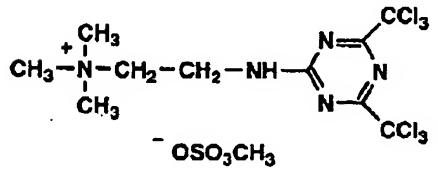
(16)



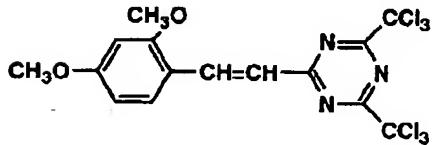
(17)



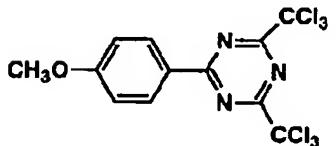
(18)



(19)



(20)



【0070】s-トリアジン系光酸発生剤は特開平4-44737号、特開平9-90633号、及び特開平4-226454号に具体的に記載されているものも使用できる。

【0071】本発明において、酸発生剤は、以下の1乃至3の何れか1つに該当することが好ましい。

【0072】1. アルカリ可溶性部位を有する、2. ブロモメチルアリールケトン誘導体である、3. トリクロロアセチルアミノ基含有芳香族化合物である。

【0073】1のアルカリ可溶性部位を有するものとしては、例えば以下の①乃至③から選ばれる組み合わせよりなるエステルを挙げることができる。

【0074】①水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸、②フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸、③水酸基を2個以上有するアントラセン誘導体とスルホン酸。

【0075】①. 水酸基を2個以上有する化合物とアル

キルスルホン酸とのエステルからなる酸発生剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオールなどのアルコール性水酸基とアルキルスルホン酸とのエステルが挙げられる。このアルキルスルホン酸のアルキル基はC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>であり、n=1~4の範囲にあるものが効果的である。アルキル基中の水素の一部又は全部をフッ素或いは塩素等の電気陰性度の大きなハロゲンで置換したものも有効である。酸発生剤に用いるアルキルスルホン酸エステルはアルコール性水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく、水酸基を残しても良い。それにより、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御することができる。

【0076】②. フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸発生剤としては、例えばカテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、オキシハイドロキノン、フロログルシン、トリヒドロベンゾフェノン、テトラヒドロベンゾフェノン、没食子酸エステルなどのフェノール性水酸基とアルキルスルホン酸とのエステルが挙げられる。アルキルスルホン酸のアルキル基は上記①と同様である。酸発生剤に用いるアルキルスルホン酸エステルはアルコール性水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく、水酸基を残しても良い。それにより、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御することができる。

【0077】③. 水酸基を2個以上有するアントラセン誘導体とスルホン酸とのエステルからなる酸発生剤としては、例えばジヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシアントラセン、テトラヒドロキシアントラセンの水酸基とスルホン酸とのエステルが挙げられる。スルホン酸としては、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、1, 2-ナフトキノンジスルホン酸が挙げられる。アルキルスルホン酸のアルキル基は上記①と同様である。酸発生剤に用いるスルホン酸エステルは水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく、水酸基を残しても良い。それにより、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御することができる。

【0078】2のブロモメチルアリールケトン誘導体としては、ブロモメチルアリールケトン或いはジブロモメチルアリールケトンが好ましい。例えば、2-ブロモアセチルナフタレン、2-ブロモアセチル-6, 7-ジメトキシナフタレン、2-ブロモアセチルナフタレン、2-ジブロモアセチル-6, 7-ジメトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-4-ブロモ-2-ブロモアセチルナフタレン、1-ヒドロキシ-4-ブロモ-2-ジブロモアセチルナフタレン、2-ヒドロキシ-1-ブロモアセチルナフタレン、1, 4-ビス(ブロモアセチル)ベンゼン、4, 4'-ビス(ブロモアセチル)ビフェニル、1, 3, 5-トリス(ブロモアセチル)ベンゼン、1,

3, 5-トリス(ジブロモアセチル)ベンゼン等が挙げられ、これらを単独で或いは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0079】又3のトリクロロアセチルアミノ基含有芳香族化合物としては、以下の構造を有するものが更に好ましい。

【0080】

【化14】



【0081】式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は水素、炭素数4以下のアルキル基又はアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニルアミノ基、フェノキシ基、ベンジル基、ベンゾイル基、アセチル基、トリクロロアセチルアミノ基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は同じであっても、異なっていても良い。具体的には、例えば4-フェノキシトリクロロアセトアニリド、4-メトキシトリクロロアセトアニリド、2, 3-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、4-メトキシ-2-クロロトリクロロアセトアニリド、3-アセチルトリクロロアセトアニリド、4-フェニルトリクロロアセトアニリド、2, 3, 4-トリフルオロトリクロロアセトアニリド、2, 4, 5-トリメチルトリクロロアセトアニリド、2, 4, 6-トリブロモトリクロロアセトアニリド、2, 4, 6-トリメチルトリクロロアセトアニリド、2, 4-ジクロロトリクロロアセトアニリド、2, 5-ジクロロトリクロロアセトアニリド、2, 5-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、2, 6-ジメチルトリクロロアセトアニリド、2-エチルトリクロロアセトアニリド、2-フルオロトリクロロアセトアニリド、2-メチルトリクロロアセトアニリド、2-メチル-6-エチルトリクロロアセトアニリド、2-フェノキシアセトアニリド、2-プロピルトリクロロアセトアニリド、3, 4-ジクロロトリクロロアセトアニリド、3, 4-ジメトキシトリクロロアセトアニリド、3, 4-ジメチルトリクロロアセトアニリド、4-ブチルアセトアニリド、4-エチルアセトアニリド、4-フルオロアセトアニリド、4-ヨードアセトアニリド、4-ブロビルアセトアニリド、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロアセトアニリド、4-ブロボキシアセトアニリド、4-アセチルアセトアニリド等を挙げることができ、特にこれらは熱安定性が高く、しかも酸架橋剤のアルカリ水溶液に対する溶解性を阻害しないことから、好適な酸発生剤となる。

【0082】本発明において、赤外線露光による画像形成での感度、及び保存性等の面から、有機ハロゲン化

物、およびジフェニルヨードニウム塩が好ましい。該有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類が特に好ましい。また、酸発生剤の最大吸収波長入maxは200～350nmが好ましく、λmaxにおけるモル吸光係数εは1万以上、特に2万以上が好ましい。

【0083】本発明において酸発生剤は1種単独でも或いは複数併用可能であり、その含有量は、その化学的性質及び感応層組成物或いはその物性によって広範囲に変えることができるが、感応層組成物の乾燥状態又は感応層の固体分の全重量に対して約0.1～約20重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2～10重量%の範囲である。

【0084】(酸の存在下でアルカリに対し不溶化し得る化合物)酸の存在下でアルカリに対し不溶化し得る化合物(以下、酸不溶化剤)としては、酸の存在下で不溶化しアルカリに対する溶解性を低減させ得る化合物が挙げられる。アルカリに対する溶解性を低減させ得る程度としては、アルカリ可溶性樹脂と架橋するなど、最終的に不溶化することによって該樹脂が全くのアルカリ不溶性を示す物性に変化すればよく、具体的には、熱又は活性光線により前記酸不溶化剤の作用で本来アルカリ可溶性であったものが現像剤として用いるアルカリ溶液に対して不溶性を示し、印刷版上に残存している状態を表す。該酸不溶化剤としては、メチロール基又はメチロール基の誘導体、メラミン樹脂、フラン樹脂、イソシアネート、ブロックドーイソシアネート(保護基を有するイソシアネート)などが挙げられるが、メチロール基又はアセチル化メチロール基を有している化合物又はレゾール樹脂が好ましい。

【0085】酸不溶化剤は、更にシラノール化合物、カルボン酸又はその誘導体を含む化合物、ヒドロキシ基含有化合物、カチオン重合性の二重結合を有する化合物、芳香族基を有する2級又は3級アルコール、メチロール基、アルコキシメチル基又はアセトキシメチル基を有する芳香族を分子中に有するポリマー、アミノプラスチ及び一般式(p)で表される化合物、脂環式アルコール及び/又は複素環式アルコールを挙げることができる。以下、順に説明する。

【0086】シラノール化合物としては、シリコン原子1個当たり、シリコン原子に結合したヒドロキシル基を平均して1個以上有するものである。ここに平均とは、例えば化合物中にヒドロキシル基が結合していないシリコン原子が1個あっても、ヒドロキシル基が2個結合しているシリコン原子が1個あれば同様な効果が得られることがある。このようなシラノール化合物として、例えば、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、シス-(1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシ)-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン等を用いることができる。

【0087】シラノール化合物の量は、5～70重量%の範囲であることが好ましい。

【0088】カルボン酸又はカルボン酸誘導体を含む化合物としてはケイ皮酸、安息香酸、トリル酢酸、トライル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジ-*t*-ブチル等の芳香族エステル、無水グルタル酸、無水コハク酸、無水安息香酸等の酸無水物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等の共重合体が挙げられる。

【0089】ヒドロキシル基を有する化合物としては、グリセリン等の多価アルコール、ポリ*p*-ヒドロキシチレン、*p*-ヒドロキシスチレン・スチレン共重合体、ノボラック樹脂等の高分子化合物が挙げられる。

【0090】カルボン酸又はその誘導体を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物は併用が好ましく、その組成比は当量比で1:30～30:1の範囲であることが好ましい。ヒドロキシル基を有する化合物及びカルボン酸又はその誘導体を有する化合物の一方が高分子化合物である場合がある。ヒドロキシル基を有する化合物が高分子化合物であるとき、この高分子化合物100に対しカルボン酸又はその誘導体を重量比で1～50の範囲の量を用いることが好ましい。またカルボン酸又はその誘導体を有する化合物が高分子化合物であるとき、この高分子化合物100に対しヒドロキシル基を有する化合物を重量比で1～20の範囲の量を用いることが好ましい。

【0091】塗膜形成性の点から、カルボン酸又はその誘導体を有する化合物及びヒドロキシル基を有する化合物の少なくともどちらかが高分子化合物であることが好ましい。しかし、両者が低分子であっても、高分子化合物を混合する等の方法で、塗膜形成を可能とすればよい。該高分子化合物としては、アルカリ可溶性ポリマーが好ましいものとして挙げられる。

【0092】ヒドロキシル基を有する化合物とカルボン酸又はカルボン酸誘導体の両方を同時に有する高分子化合物を用いることができる。この高分子化合物としてはヒドロキシル基を有する*p*-ヒドロキシスチレンとカルボン酸又はカルボン酸誘導体であるメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エチル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エチル、無水マレイン酸、メタクリル酸、アクリル酸等のモノマーの共重合体を用いることができる。

【0093】これらの高分子化合物の重量平均分子量は、1000から50,000の範囲内であることが望ましい。分子量が1000未満では十分な耐熱性や塗布特性が得られない。又分子量が50,000を越えるとアルカリ水溶液への溶解性が十分でなく、膨潤によるパターンの変形が認められるので高解像性が得られない。

【0094】カルボン酸又はその誘導体を有する化合物、及びヒドロキシル基を有する化合物の量は、5～50重量%の範囲であることが好ましい。

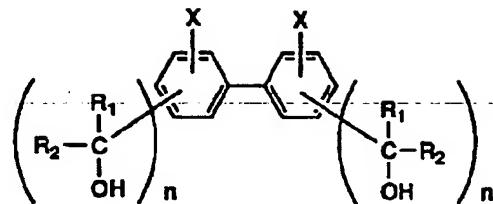
【0095】カチオン重合性の二重結合を有する化合物としては*p*-ジイソプロペニルベンゼン、*m*-ジイソプロペニルベンゼン、ジフェニルエチレン、インデノン、アセナフテン、2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、2,3-ベンゾフラン、インドール、5-メトキシインドール、5-メトキシ-2-メチルインドール、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニルカルバゾールで表される群から選ばれた少なくとも一種類の化合物を挙げることができる。カチオン性二重結合を有する化合物の量は、5～50重量%の範囲が好ましい。

【0096】芳香族基を有する2級又は3級アルコールとしては、例えビフェニル誘導体、ナフタレン誘導体及びトリフェニル誘導体が挙げられ、具体的には、下記一般式(a)～(d)で表される化合物が挙げられる。

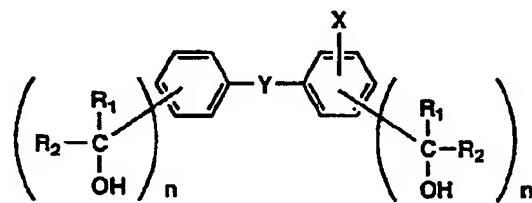
【0097】

【化15】

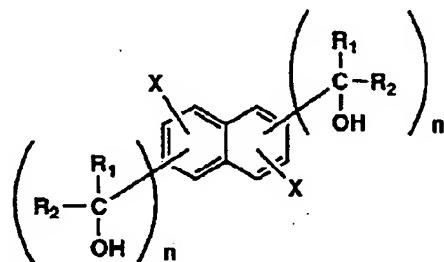
## 一般式(a)



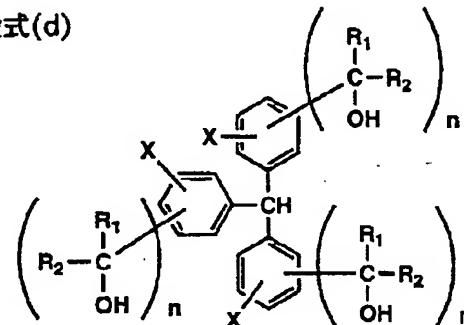
## 一般式(b)



## 一般式(c)



## 一般式(d)



【0098】一般式(a)～(d)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Xは水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基を表し、Yは、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-S-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表し、nは1又は2を表す。

【0099】具体的化合物としては、例えば、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 2', 4'-テトラ(α-ヒドロキシ

ソプロピル)ビフェニル、3, 5, 3', 5'-テトラ(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルホン、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルホン、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルメタン、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルメタン、4, 4'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルフィド、3, 3'-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ビフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-α-

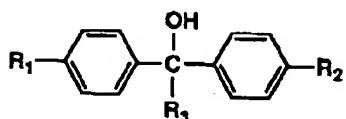
ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3- $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパンなどがある。ナフタレン誘導体は1, 5-ビス(1-ヒドロキシプロピル)ナフタレン、2, 6-ビス( $\alpha$ -ヒドロキシプロピル)ナフタレンなどがある。トリフェニル誘導体はトリス(4- $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピルフェニル)メタン、トリス(3- $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピルフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4- $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピルフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3- $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピルフェニル)エタンなどがある。

【0100】芳香族基を有する2級又は3級アルコールとして、更に下記一般式(e)～(g)で表される化合物を挙げることもできる。

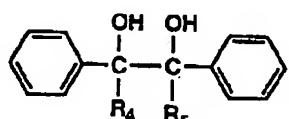
【0101】

【化16】

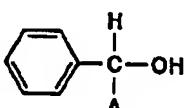
一般式(e)



一般式(f)



一般式(g)



【0102】一般式(e)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、ハロゲン原子又はメトキシ基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、フェニル基又はシクロプロピル基を表す。一般式(f)において、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は同一でも異なっていてもよく、各々水素原子又はフェニル基を表す。一般式(g)において、Aは炭素数4以下のアルキル基又はメチロール基を表す。芳香環に直接結合した炭素にヒドロキシル基を有する2級又は3級アルコールには、フェニルメタノール誘導体、芳香環を有する脂環式アルコール等がある。

【0103】このフェニルメタノール誘導体としては、例えばジフェニルメタノール、4, 4'-ジメチルジフェニルメタノール、4, 4'-ジメトキシジフェニルメタノール、トリフェニルメタノール、 $\alpha$ -(4-ビリジル)-ベンズヒドロール、ベンジルフェニルメタノール、1, 1-ジフェニルエタノール、シクロプロピルジフェニルメタノール、1-フェニルエチルアルコール、2-フェニル-2-ブロパノール、2-フェニル-2-ブタノール、1-フェニル-1-ブタノール、2-フェニル-3-ブチニ-2-オール、1-フェニル-1-ブロパノール、1, 2-ジフェニルエチレングリコール、テトラフェニルエチレングリコール、2, 3-ジフェニル-2, 3-ブタジオール、 $\alpha$ -ナフトールベンゼイン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ '-ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ '-ジヒドロキシ-m-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

メタノール、4, 4'-ジメチルジフェニルメタノール、4, 4'-ジメトキシジフェニルメタノール、トリフェニルメタノール、 $\alpha$ -(4-ビリジル)-ベンズヒドロール、ベンジルフェニルメタノール、1, 1-ジフェニルエタノール、シクロプロピルジフェニルメタノール、1-フェニルエチルアルコール、2-フェニル-2-ブロパノール、2-フェニル-2-ブタノール、1-フェニル-1-ブタノール、2-フェニル-3-ブチニ-2-オール、1-フェニル-1-ブロパノール、1, 2-ジフェニルエチレングリコール、テトラフェニルエチレングリコール、2, 3-ジフェニル-2, 3-ブタジオール、 $\alpha$ -ナフトールベンゼイン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ '-ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ '-ジヒドロキシ-m-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

【0104】又、芳香環を有する脂環式アルコールとしては、1-インダノール、2-ブロモインダノール、クロマノール、9-フルオレノール、9-ヒドロキシ-3-フルオレン、9-ヒドロキシキサンテン、1-アセナフテノール、9-ヒドロキシ-3-ニトロフルオレン、チオクロマン-4-オール、9-フェニルキサンテン-9-オール、1, 5-ジヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、ジベンゾスペレノール、ジベンゾスペロール等が挙げられる。

【0105】更に、上記の他に、2級又は3級アルコールとして1-(9-アンスリル)エタノール、2, 2, 2-トリフルオロー-1-(9-アンスリル)エタノール、1-ナフチルエタノール等が挙げられる。

【0106】メチロール基、アルコキシメチル基又はアセトキシメチル基を有する芳香環を分子中に有するアルカリ可溶性ポリマーとしては、下記一般式(h)で表される化合物の芳香環上の水素原子を1又は2除いた基を分子中に有するポリマーが挙げられる。

【0107】

【化17】

一般式(h)



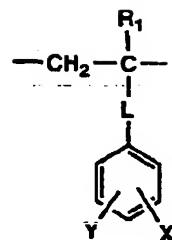
【0108】一般式(h)において、Xはメチロール基、炭素数1～5のアルコキシメチル基又はアセトキシメチル基を表す。Yはアルキル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、水素原子又はアルコキシ基を表す。

【0109】アルカリ可溶性ポリマーとしては、下記一般式(i)又は(j)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物がほしい。

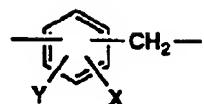
【0110】

【化18】

## 一般式(i)



## 一般式(j)



【0111】一般式(i)及び(j)において、R<sub>1</sub>はアルキル基、水素原子、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、Lは単結合、-O-、-O-CO-、-CONR<sub>3</sub>-、-CONR<sub>3</sub>CO-、-CONR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、-NR<sub>3</sub>-、-NR<sub>3</sub>CO-、-NR<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-S

O<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>-又は-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>CO- (R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、アラルキル基又は芳香環基を表す)を表す。X及びYは一般式(h)のX及びYと同義である。

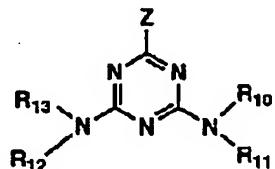
【0112】上記一般式(i)又は(j)で表される繰り返し単位は、ビニルベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルビニルベンジルアルコール、ビニルベンジルアセテート、 $\alpha$ -メチルビニルベンジルアセテート、p-メトキシスチレン、4-メチロールフェニルメタクリルアミド等のモノマーと共に重合させるのが好ましい。

【0113】アミノプラスチcとして、下記一般式(k)で表される化合物が好ましい。

【0114】

【化19】

## 一般式(k)



【0115】一般式(k)において、Zは-NRR'又はフェニル基を表す。R、R'、R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は各々水素原子、-CH<sub>2</sub>OH、-CH<sub>2</sub>OR<sub>a</sub>又は-CO-OR<sub>a</sub>を表す。R<sub>a</sub>はアルキル基を表す。

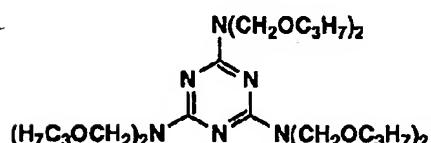
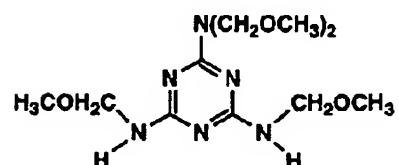
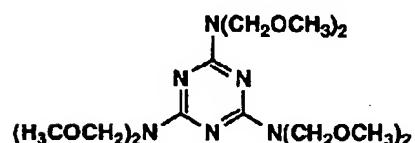
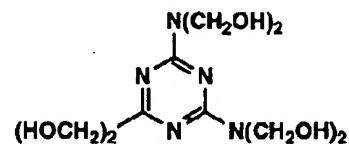
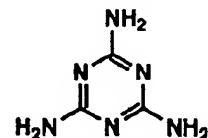
【0116】一般式(k)で表されるメラミン又はベンゾグアニンは市販品として簡単に入手でき、又それらのメチロール体はメラミン又はベンゾグアニンとホルマリンとの縮合によって得られる。又、エーテル類はメ

チロール体を公知の方法により各種アルコールで変性することにより得られる。一般式(k)のR<sub>a</sub>で示されるアルキル基としては、直鎖又は分岐していてもよい炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

【0117】一般式(k)で表される化合物の具体例としては下記等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0118】

【化20】



【0119】

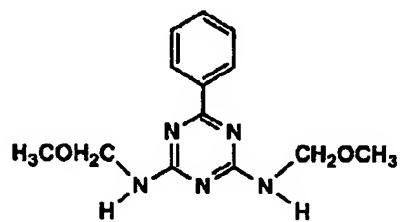
【化21】



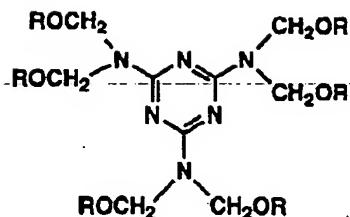
【0120】アミノプラスチクとしては、下記一般式  
(1)又は(m)で表されるような結合を介して複数の  
トリアジン核が結合したメラミン樹脂、及び下記一般式  
(n)又は(o)で表される化合物を使用することができる。

【0121】

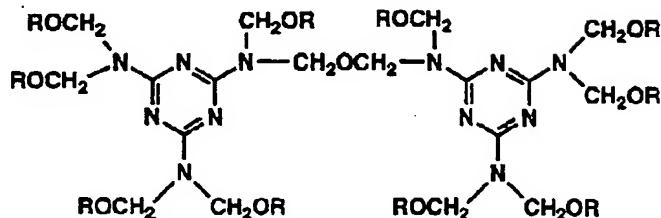
【化22】



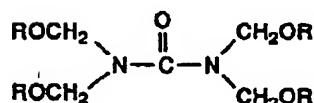
## 一般式(I)



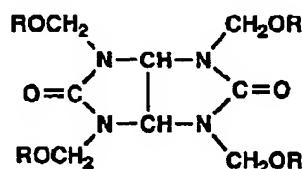
## 一般式(m)



## 一般式(n)



## 一般式(o)



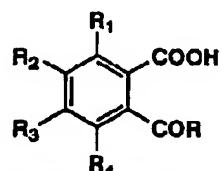
【0122】一般式(I)～(o)において、Rは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0123】一般式(p)で表される化合物は以下のものである。

【0124】

【化23】

## 一般式(p)



【0125】式中、Rは水素原子、炭素数3以下のアル

キル基、アリール基又はトリル基を表し、R1、R2、R3及びR4は各々、水素原子、炭素数3以下のアルキル基又は炭素数3以下のアルコキシ基を表す。

【0126】一般式(p)で表される化合物として、o-アセチル安息香酸、o-アルデヒド安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸、o-トルオイル安息香酸、o-アセトキシ安息香酸を用いることが望ましい。

【0127】感應層中の一般式(p)で表される化合物の含有量は5～50重量%の範囲が適当であり、好ましくは10～30重量%である。

【0128】脂環式アルコールとしては、例えば、2-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノール、2-エチル-2-アダマンタノール、2-プロピル-2-アダマンタノール、2-ブチル-2-アダマンタ

ノール、exo-ノルボルネオール、endo-ノルボルネオール、ボルネオール、DL-イソボルネオール、テルピネン-4-オール、S-シス-ベルベノール、イソピノカンフェノール、ピナンジオール等が挙げられる。

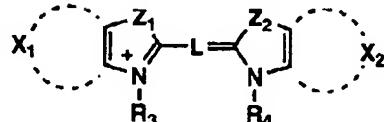
【0129】複素環式アルコールとしては、例えば1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、5-メチル-1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、5,6-ジメチル-1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、DL-exo-ヒドロキシトロピノン、4-ヒドロキシ-4-フェニルビペリジン、3-キヌシリジノール、4-クロマノール、チオクロマノン-4-オール、DL-マバロン酸ラクトン等が挙げられる。複素環式アルコールは、複素環にO又はSを含むものが好ましい。

【0130】上記アルコールには、脂環式アルコール、複素環式アルコールの他に、更に2級又は3級アルコールを加えて用いてもよい。脂環式又は複素環式アルコールの含有量は5~50重量%が適当であり、好ましくは10~30重量%である。

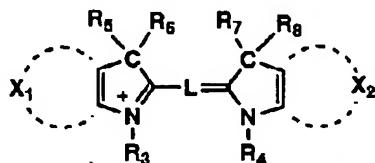
【0131】本発明に用いられる酸不溶化剤のうち、最も好ましいのは上記のアミノアラストである。

【0132】(400~1200nmに吸収ピークを有する色素) 400~1200nmに吸収ピークを有する

### 一般式(8)



### 一般式(9)



【0136】式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は各々硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表し、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は各々置換基を有していてもよいベンゾ環又はナフト環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々置換基を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のどちらか一方はアニオン性解離性基を有する。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は各々炭素原子数1~3のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。Lは炭素原子数5~13の共役結合の連鎖を表す。

【0137】一般式(8)又は(9)で表されるシアニン系色素は、カチオンを形成し、対アニオンを有するものを包含する。この場合、対アニオンとしては、C<sup>1-</sup>、Br<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、t-ブチルトリフェニルホウ素等のアルキルホウ素等が挙げられる。

【0138】一般式(8)及び(9)において、Lで表される共役結合の連鎖の炭素原子数(n)は、画像露光

色素としては、例えば波長700nm以上に吸収を持つ赤外吸収色素、カーボンブラック、磁性粉等を使用することができる。特に好ましいのは上記赤外吸収色素であり、700~850nmに吸収ピークを有し、ピークでのモル吸光係数εが10<sup>5</sup>以上の赤外吸収色素である。

【0133】上記赤外吸収色素としては、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、ポリメチル系色素、ナフトキノン系色素、チオビリウム系色素、ジオール金属錯体系色素、アントラキノン系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間CT色素等が挙げられる。上記赤外吸収色素としては、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。

【0134】赤外吸収色素として、下記一般式(8)又は(9)で表されるシアニン系色素が特に好ましい。

### 【0135】

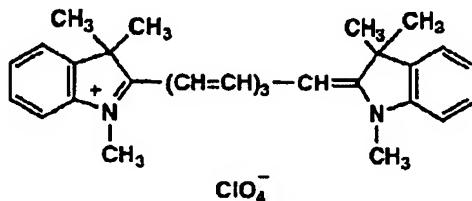
### 【化24】

の光源として赤外線を放射するレーザーが使用される場合、該レーザーの発信波長に合わせて有効な値を選択することができる。例えば、発信波長1060nmのYAGレーザーを使用する場合は、nは9~13が好ましい。又、この共役結合部分は任意の置換基を有することができ、又共役結合部分は複数の置換基により環を形成させてもよい。又、X<sub>1</sub>で表される環及びX<sub>2</sub>で表される環には任意の置換基を有することができる。該置換基としてハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基、-SO<sub>3</sub>M及び-COOM(Mは水素原子又はアルカリ金属原子)から選ばれる基が好ましい。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は各々任意の置換基であるが、好ましくは炭素原子数1~5のアルキル基若しくは炭素原子数1~5のアルコキシ基；-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-)(<sub>k</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OR(n及びmは各々1~3の整

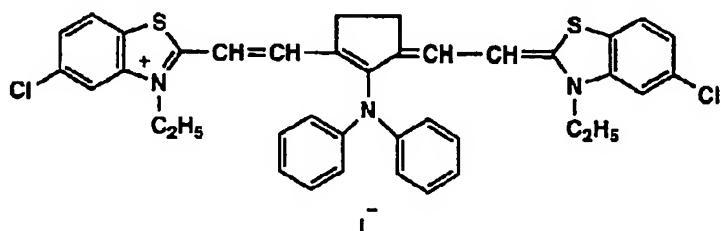
数、 $k$ は0又は1、Rは炭素原子数1~5のアルキル基を表す。);  $R_3$ 及び $R_4$ の一方が $-R-SO_3M$ で他方が $-R-SO_3^-$  (Rは炭素原子数1~5のアルキル基、Mはアルカリ金属原子を表す); 又は $R_3$ 及び $R_4$ の一方が $-R-COOM$ で他方が $-R-COO^-$  (Rは炭素原子数1~5のアルキル基、Mはアルカリ金属原子を表す。) である。 $R_3$ 及び $R_4$ は、感度及び現像性の点から、 $R_3$ 及び $R_4$ の一方が上記 $-R-SO_3^-$ 又は $-R-COO^-$ 、他方が上記 $-R-SO_3M$ 又は $-R-COOM$ であることが好ましい。

【0139】一般式(8)又は(9)で表されるシアニ

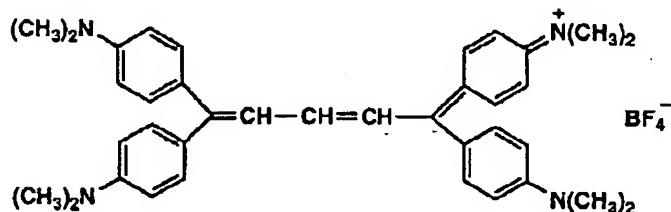
IR1



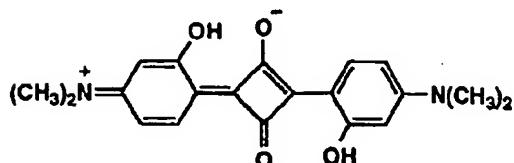
IR2



IR3



IR4



【0142】

【化26】

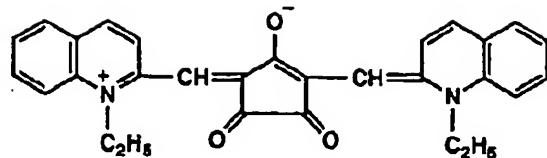
ン系色素は、画像露光の光源として半導体レーザーを使用する場合は750~900nm、YAGレーザーを使用する場合は900~1200nmにおいて吸収ピークを示し、 $\epsilon > 1 \times 10^5$ のモル吸光係数を有するものが好ましい。

【0140】本発明に好ましく用いられる赤外吸収色素の代表的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

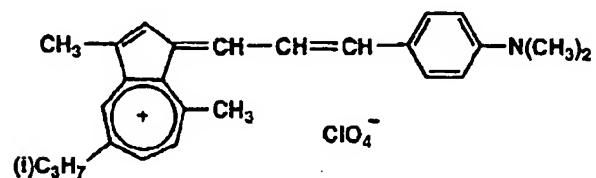
【0141】

【化25】

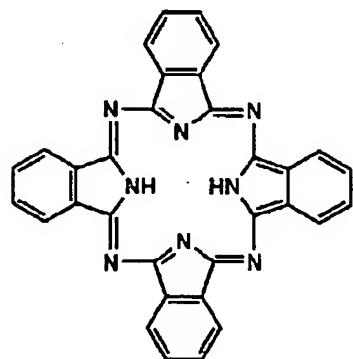
IR5



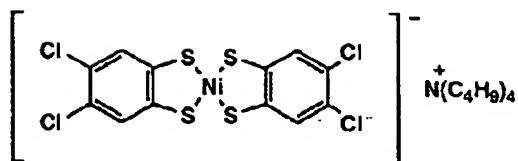
IR6



IR7



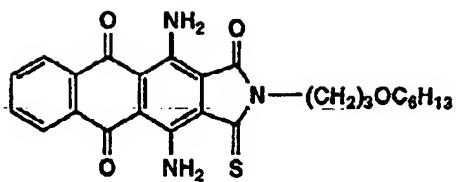
IR8



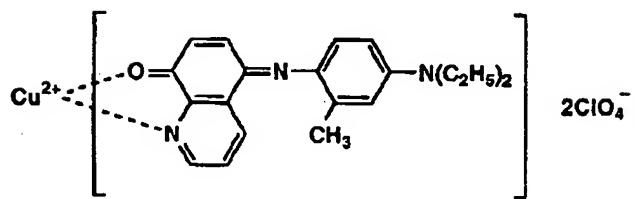
【0143】

【化27】

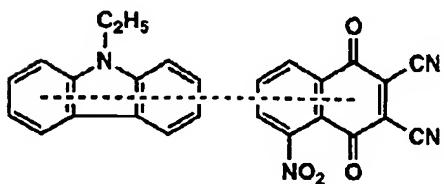
IR9



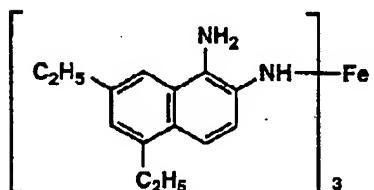
IR10



IR11



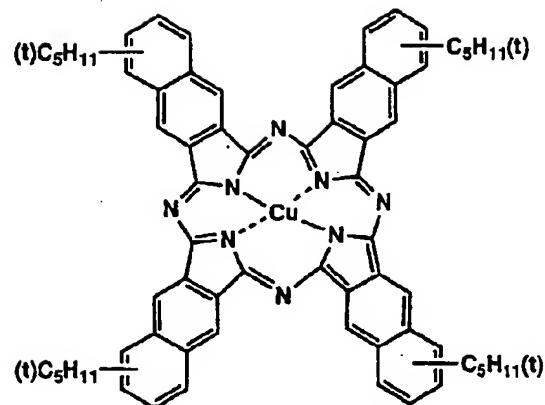
IR12



【0144】

【化28】

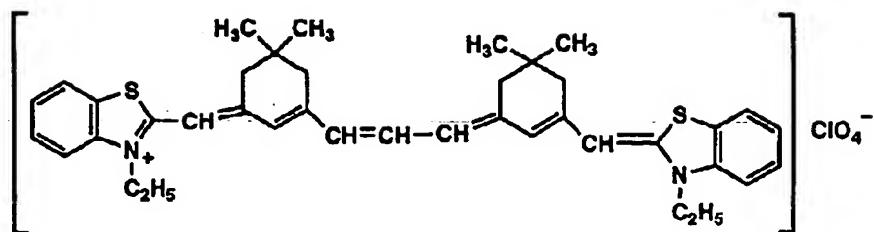
IR13



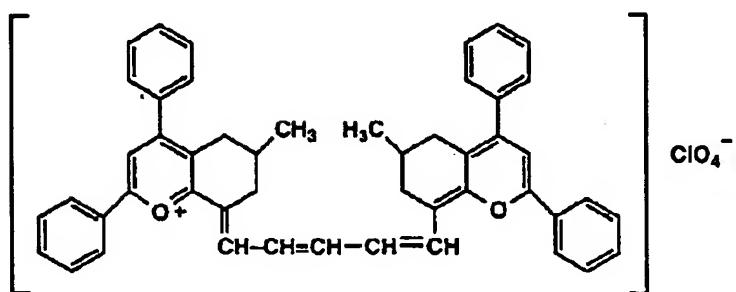
【0145】

【化29】

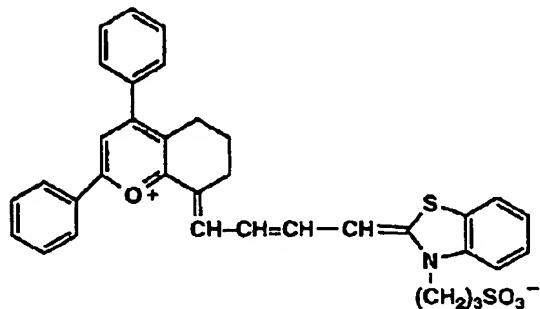
IR14



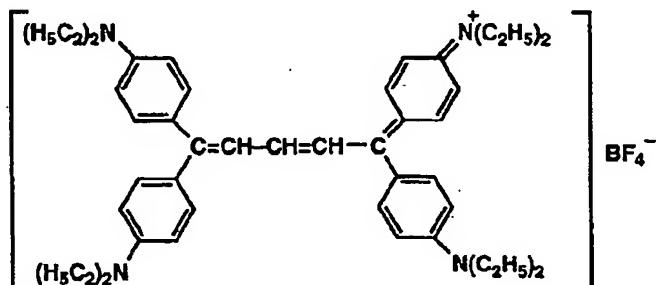
IR15



IR16



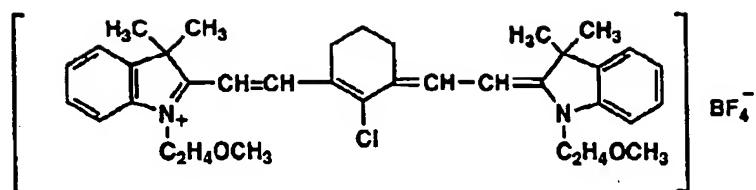
IR17



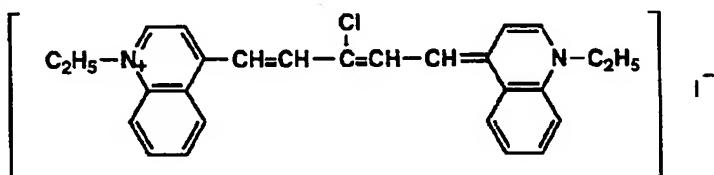
【0146】

【化30】

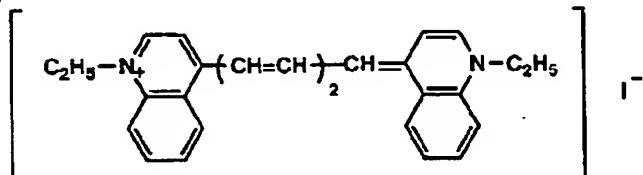
1R18



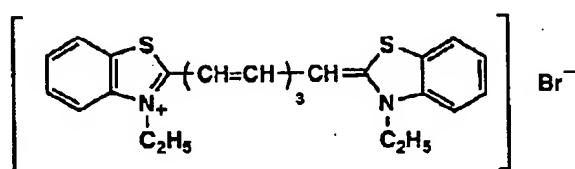
IR19



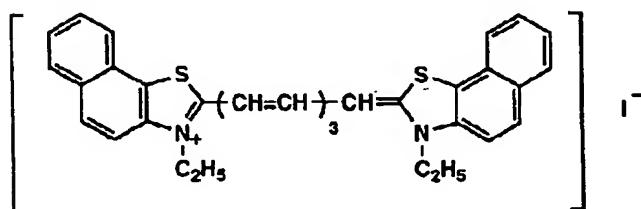
IR20



IR21



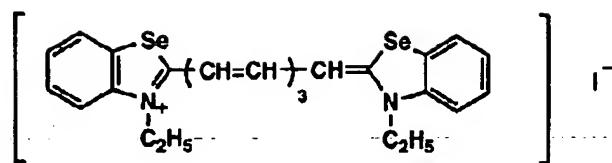
IR22



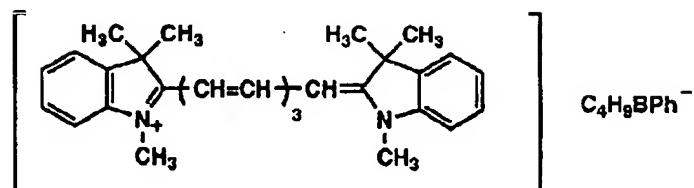
【0147】

【化31】

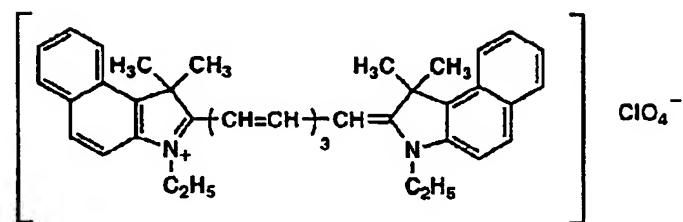
IR23



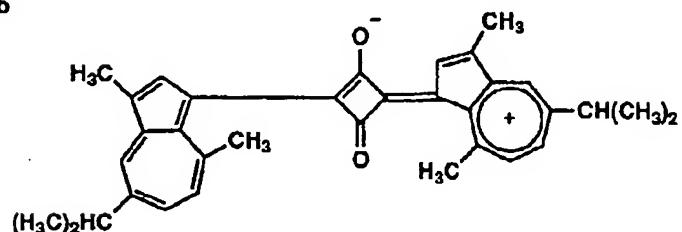
IR24



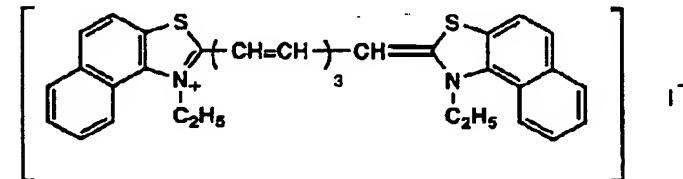
IR25



IR26



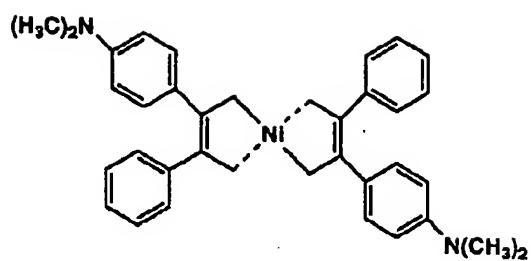
IR27



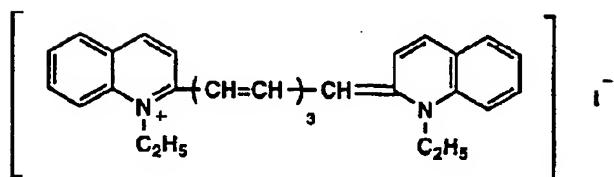
【0148】

【化32】

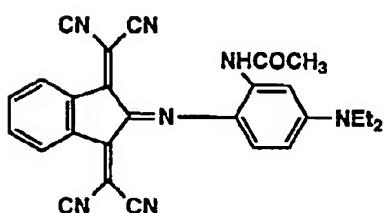
IR28



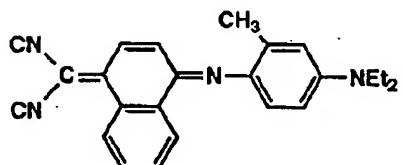
IR29



IR30



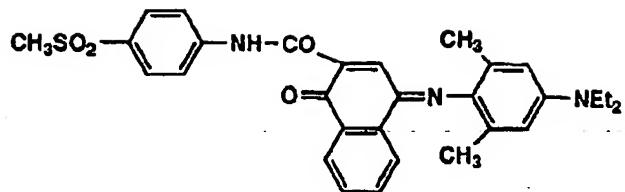
IR31



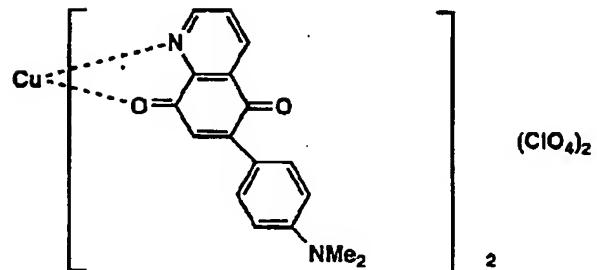
【0149】

【化33】

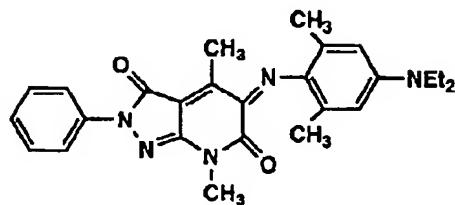
IR32



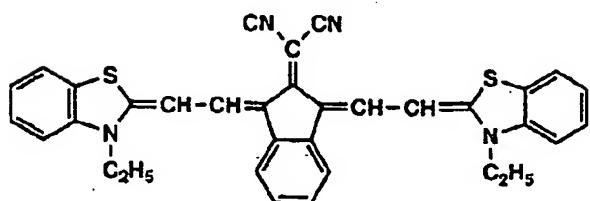
IR33



IR34



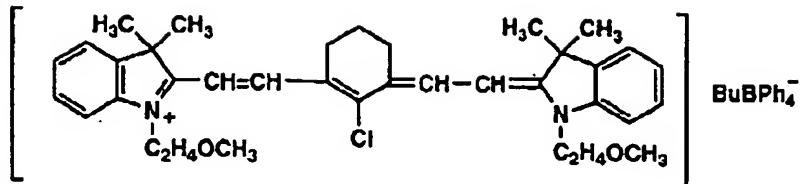
IR35



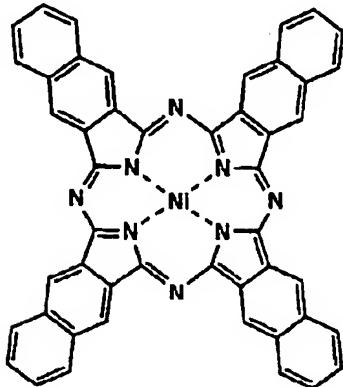
【0150】

【化34】

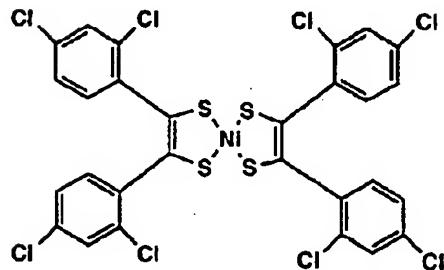
IR36



IR37



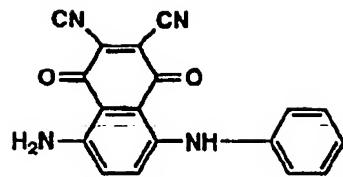
IR38



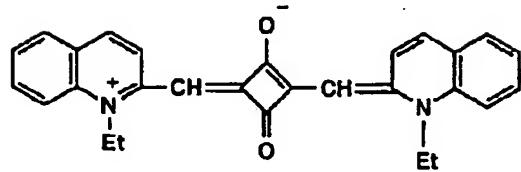
【0151】

【化35】

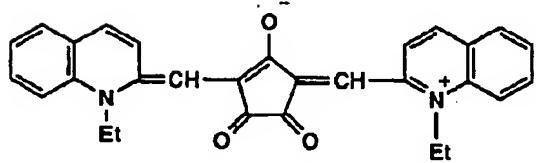
IR39



IR40



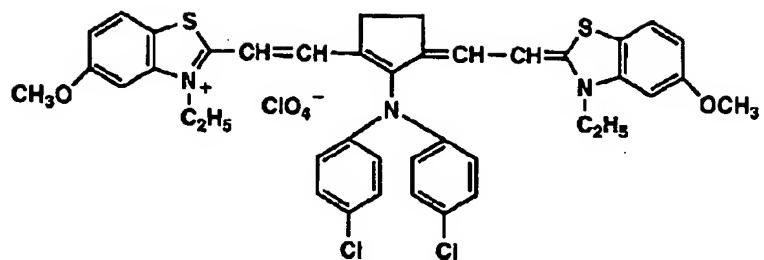
IR41



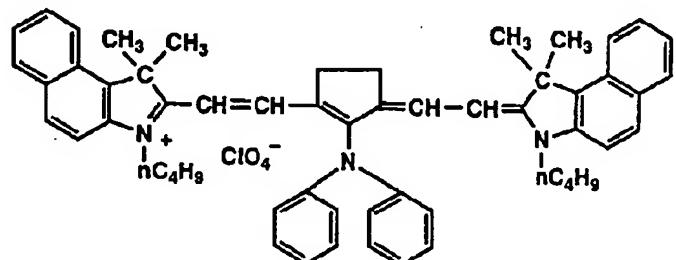
【0152】

【化36】

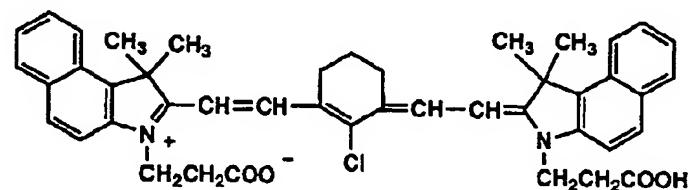
IR42



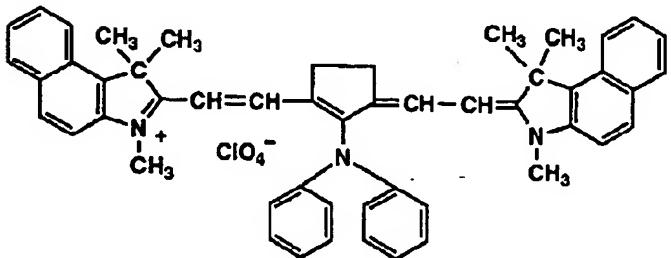
IR43



IR44



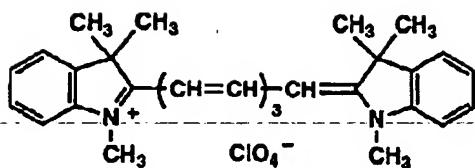
IR45



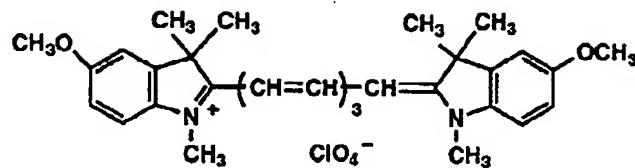
【0153】

【化37】

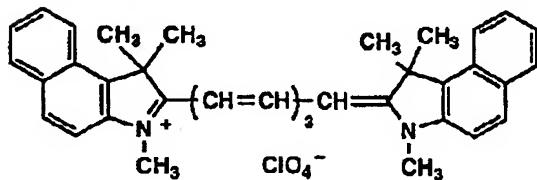
IR46



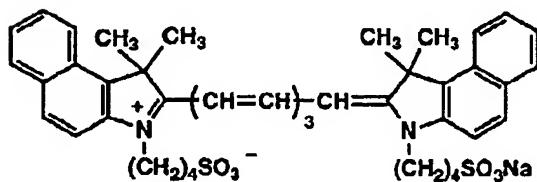
IR47



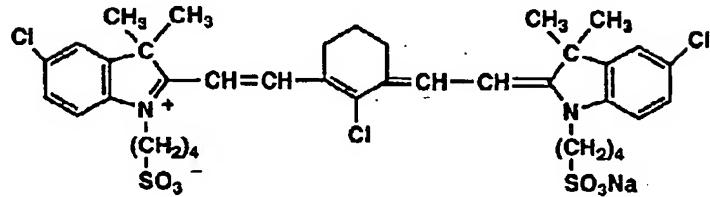
IR48



IR49



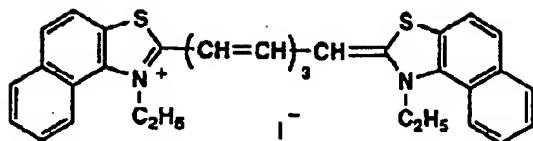
IR50



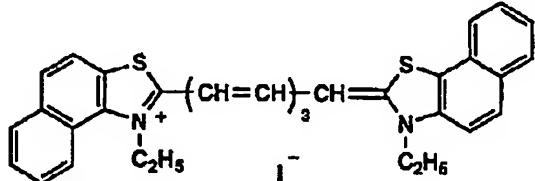
【0154】

【化38】

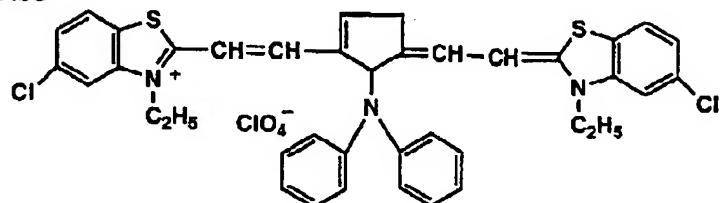
IR51



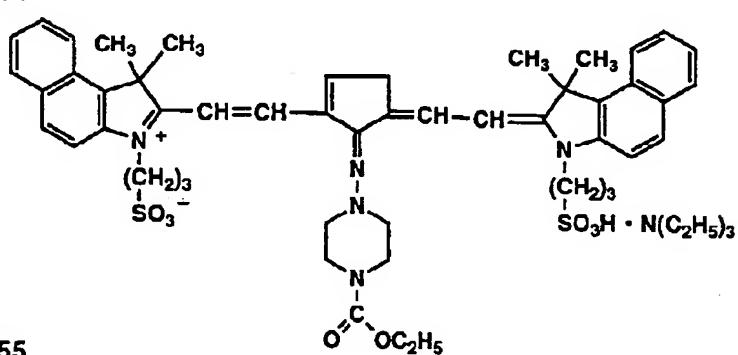
IR52



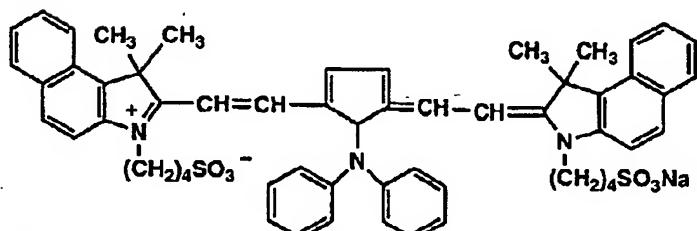
IR53



IR54



IR55



【0155】これらの色素は公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることができる。

【0156】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002, IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチル系）；IRG022, IRG033（ジインモニウム系）；CY-2, CY-4, CY-9, CY-20、三井東圧：KIR103, SIR103（フタロシアニン系）；KIR101, SIR114（アントラキノン系）；PA1001, PA1005, PA1006, SIR128（金属錯体系）、大日本イ

ンキ化学：Fastogen blue 8120、みどり化学：MIR-101, 1011, 1021等。その他、日本感光色素、住友化学、富士写真フィルム等の各社からも市販されている。

【0157】本発明において、赤外吸収色素の添加量は、0.5～10重量%の範囲が好ましい。該添加量が10重量%を越えると非画像部（露光部）の現像性が低下し、0.5重量%未満では画像部の耐現像性が低下する。

【0158】本発明の画像形成材料は、顔料を有することにより平版印刷版として用いた際の耐刷性を顕著に改

善し得る。顔料としては、公知の有機及び無機の顔料が挙げられるが、これらは朝倉書店の「色材工学ハンドブック」や誠文堂新光社の「顔料便覧」に記載の顔料が特に制限なく使用できる。又、現像後の可視画性を得るには該顔料が有色であることが好ましく、高濃度が得られることが更に好ましい。その点では、該顔料がフタロシアニン又はカーボンブラックから選ばれるのが耐刷性の向上のみならず、現像後の可視画性を得るのに好適である。

【0159】(色素2) ここでいう色素は露光による可視画像(露光可視画像)と現像後の可視画像を得ることを目的として使用される。

【0160】該色素としては、フリーラジカル又は酸と反応して色調が変化するものが好ましく使用できる。

「色調が変化する」とは、無色から有色の色調への変化、有色から無色或いは異なる有色の色調への変化の何れをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。例えば、ビクトリアビュアブルー-B OH(保土谷化学社製)、オイルブルー#603(オリエント化学工業社製)、パテントビュアブルー(住友三國化学社製)、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ペイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールバーブル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が有色から無色或いは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

【0161】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1, 2, 3-トリフォニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1, 2-ジアニリノエチレン、p, p', p"-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p, p', p", p"-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p, p', p"-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級又は第2級アリールアミン系色素が挙げられる。上記の変色剤の感応層組成物中に占める割合は、0.01以上10重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは0.02以上5重量%以下である。これらの化合物は、単独或いは2種以上混合して使用できる。尚、特に好ましい色素はビクトリアビュアブルー-B OH、オイルブルー#6

03である。

【0162】(バインダー) 感応層には、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有してもよい。このような樹脂としては、例えばノボラック樹脂やヒドロキシスチレン単位を有する重合体、アクリル酸エステルモノマー成分を含む重合体を挙げることができる。

【0163】該ノボラック樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重総合体樹脂、特開昭55-127553号に記載されているような、p-置換フェノールとフェノールもしくは、クレゾールとホルムアルデヒドとの共重総合体樹脂等が挙げられる。

【0164】該ヒドロキシスチレン単位を有する重合体としては、例えば特公昭52-41050号に記載されているポリヒドロキシスチレンやヒドロキシスチレン共重合体などを挙げることができる。

【0165】アクリル酸エステルモノマー成分を含む重合体としては、置換又は無置換のアルキルアクリレート、置換又は無置換のアルキルメタクリレートのモノマー成分を含む共重合体が上げられる。このようなモノマー成分として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリルデシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシルメタクリレート等が挙げられる。

【0166】好ましくは下記に記載するモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重量体である。

【0167】1) 芳香族水酸基を有するモノマー例えば、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0168】2) 脂肪族水酸基を有するモノマー例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロ

キシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。  
【0169】3) アミノスルホニル基を有するモノマー  
例えば、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0170】4) スルホンアミド基を有するモノマー  
例えば、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0171】5)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸類  
例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0172】6) アクリルアミド若しくはメタクリルアミド類

例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0173】7) フッ化アルキル基を含有するモノマー  
例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート、オクタフルオロベンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0174】8) ビニルエーテル類

例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル類。

【0175】9) ビニルエステル類

例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0176】10) スチレン類

例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0177】11) ビニルケトン類

例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0178】12) オレフィン類

例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

【0179】13) N-ビニルビロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルビリジン等。

【0180】14) シアノ基を有するモノマー

例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ベンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-シアノスチレン、m-シアノスチレン、p-シアノスチレン等。

【0181】15) アミノ基を有するモノマー

例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

【0182】上記共重合高分子重量体は、GPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー)によって測定された重量平均分子量が、1万～20万であるものが好ましいが、重量平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

【0183】以上の樹脂に併用できるバインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリサルファン、ポリカブロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることができると用途に応じて好適に用いることができる。

【0184】感応層におけるこれらアルカリ可溶性樹脂の含有量は、20以上90重量%以下の範囲が好ましく、30以上70重量%以下の範囲が更に好ましい。

【0185】ノボラック樹脂と、ヒドロキシスチレン単位を有する重合体又はアクリル酸エステルモノマー成分を含む重合体を併用することが好ましく、混合比は30/70～95/5の範囲が好ましい。

【0186】更に、感応層には、該組成物の感脂性を向上するために親油性の樹脂を添加することができる。前記親油性の樹脂としては、例えば特開昭50-125806号に記載されているような、炭素数3～15のアルキル基で置換されたフェノール類とアルデヒドの縮合

物、例えばセーブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂などが使用可能である。

【0187】感應層には、ニトロセルロース、メタル粉などの自己酸化性化合物、紫外線吸収剤などを添加するのも好ましい。

【0188】〔2〕画像形成材料の作製方法

本発明の画像形成材料は、前記各成分を溶解する下記の溶媒に溶解させて、これらを適當な支持体の表面に塗布、乾燥して感應層を設けて得られる。

【0189】上記溶媒としては、プロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これら溶媒は、単独で或いは2種以上混合して使用することができる。

【0190】保存安定性向上、露光後の経時小点再現性低下の抑制には塗布液のpHを調整し、3.5以上8.0以下が好ましく、より好ましくは4.0以上6.5以下とする。このようなpH調整剤として、塩基性化合物を添加するのが好ましい。塩基性化合物は、プロトンを補足可能なものであり、具体的には無機又は有機のアンモニウム塩類、有機アミン類、アミド類、尿素やチオ尿素及びその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアシン類、ピリジン類、シップ塩基、弱酸とナトリウム又はカリウムとの塩、特開平8-123030号記載の塩基性窒素含有樹脂、特開平9-54437号記載の有機塩基性化合物、特開平8-211598号記載のチオスルホネート化合物、特開平7-219217号記載の加熱中性化塩基性化合物（スルホニルヒドラジド化合物等）が挙げられる。尚、加熱中性化塩基性化合物を使用する場合は露光後現像処理する前に加熱することで感度が大幅に向上する。以下に具体例を挙げる。

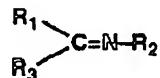
【0191】アミン化合物としては酢酸アンモニウム、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-アプロピルアミン、イソアプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、水酸化テトラメチルア

ンモニウム、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアニリン、トリフェニルアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-アニシジン、*m*-アニシジン、*p*-アニシジン、*o*-クロルアニリン、*m*-クロルアニリン、*p*-クロルアニリン、*o*-ブロムアニリン、*m*-ブロムアニリン、*p*-ブロムアニリン、*o*-ニトロアニリン、*m*-ニトロアニリン、*p*-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ベンジジン、*p*-アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン、ピペラジン、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2,4,5-トリフリル-2-イミダゾリン、1,2-ジフェニル-4,4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、1,2-ジトリルグアニジン、1,2-ジシクロヘキシルグアニジン、1,2,3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N,N'-ジベンジルピペラジン、4,4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸、2-アミノ-ベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノ-ベンゾトアゾール、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素等が挙げられる。

【0192】シップ塩基の具体的化合物は、以下の一般式(10)

【0193】

【化39】



【0194】（但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭化水素基（例えばメチル基、イソプロピル基、オクチル基、ヘプタデシル基等のアルキル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基など）、R<sub>3</sub>は水素原子又は炭化水素基（R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で挙げたのと同様の基）を表す。）で表される構造を分子中に少なくとも1つ有する化合物を挙げることができる。

【0195】上記構造を有する化合物は、アルデヒド又はケトンとアミンの縮合により合成することができる。

【0196】具体的には、多価のアミン類と1価のアルデヒド類又は1価のケトン類、1価のアミン類と多価のアルデヒド類又は多価のケトン類との縮合反応及び、2価のアミン類と2価のアルデヒド類又は2価のケトン類との縮合反応等により合成することができる。

【0197】1価のアミン類の例としては、メチルアミ

ン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-アミルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ナノニルアミン、n-デシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、n-ペントデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、1-メチルブチルアミン、オクタデシルアミン、イソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-アミルアミン、イソアミルアミン、1, 3-ジメチルブチルアミン、3, 3-ジメチルブチルアミン、tert-オクチルアミン、1, 2-ジメチルブチルアミン、4-メチルペンチルアミン、1, 2, 2-トリメチルプロピルアミン、1, 3-ジメチルペンチルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキサンメチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、m-エチルアニリン、p-エチルアニリン、p-ブチルアニリン等が挙げられる。2価のアミン類の例としては、メチジアミン、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペシタン、1, 4-ヘキサンジアミン、1, 7-ジアミノヘアタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビスシクロヘキサンアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサンビスマチルアミン、ベンジジン、4-アミノフェニルエーテル、o-トリジン、3, 3'-ジメトキシベンジン、o-フェニレンジアミン、4-メトキシ-o-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノトルエン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 3-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン等が挙げられる。又、1価のアルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ヘキサナル、2-エチルヘキサナル、2, 3-ジメチルバレルアルデヒド、オクチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド、シクロオク

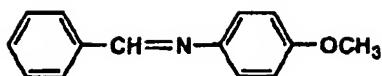
タンカルボキシアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、2-フェニルプロピオンアルデヒド、ジフェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、o-アニスアルデヒド、m-アニスアルデヒド、p-アニスアルデヒド、o-エトキシベンズアルデヒド、p-エトキシベンズアルデヒド、2, 4-ジメチルベンズアルデヒド、2, 5-ジメチルベンズアルデヒド、4-ビフェニルカルボキシアルデヒド、2-ナフトアルデヒド等が挙げられ、2価のアルデヒド類の例としては、o-フタリックジカルボキシアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルジカルボキシアルデヒド等が挙げられる。更に、1価のケトン類の例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペントノン、3-ペントノン、3-メチル-2-ペントノン、2-ヘキサンノン、3-ヘキサンノン、3-メチルヘキサンノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、3-メチルヘキサンノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、フェニルアセトン、ベンジルアセトン、1-フェニル-2-ブタノン、1, 1-ジフェニルアセトン、1, 3-ジフェニルアセトン、2-フェニルシクロヘキサンノン、2-イレデン、 $\beta$ -テトラロン、プロピオフェノン、o-メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられ、2価のケトン類の例としては、2, 4-ペニタンジオン、2, 3-ヘキサンジオン、2, 5-ヘキサンジオン、2, 7-オクタンジオン、2, 3-ブタジオン、2-メチル-1, 3-シクロペンタジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロヘキサジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、3-アセチル-2-ヘプタノン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、ジベンゾイルメタン、1, 4-ジベンゾイルブタン、p-ジアセチルベンゼン、m-ジアセチルベンゼン、ベンジル、4, 4'-ジメトキシベンジル、2-フェニル-1, 3-インダンジオン、1, 3-インダンジオン、o-ジベンゾイルベンゼン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン等が挙げられる。

【0198】以下にシップ塩基の具体例を挙げる。

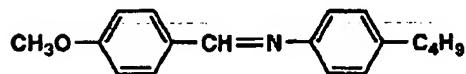
【0199】

【化40】

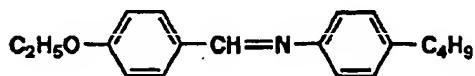
CF-1



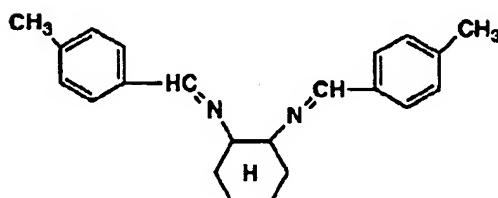
CF-2



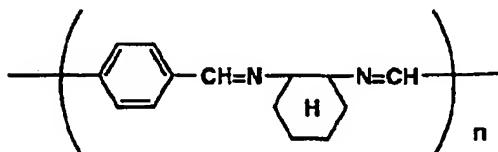
CF-3



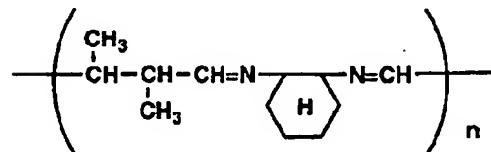
CF-4



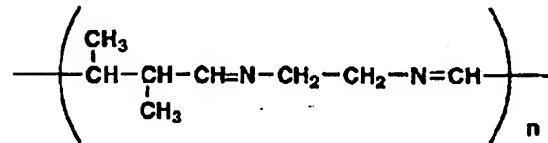
CF-5



CF-6



CF-7



【0200】塩基性化合物はプロトンを補足可能なものであれば上記に示した化合物以外に特に制限なく使用できる。

【0201】これらの塩基性化合物は単独又は2種以上組み合わせて用いても良い。使用量は感光層中に0.01以上10重量%以下が好ましく、0.01以上5重量%以下がより好ましい。0.001重量%以下では保存安定性向上、露光後の経時小点再現性低下抑制の効果がなく、又10重量%以上では感度低下が著しい。

【0202】測定に際しては、塗布に使用する任意の有機溶剤、水又は複数の混合溶剤に固形分10重量%となるように溶解した感光層塗布液を調製し、測定装置として東亜電波工業(株)のデジタルpHメーターHM-30Sを用い、測定条件として該pHメーターを標準化し

た後、測定すべき塗布液に対して垂直にpHメーターの測定部を下ろし塗布液に2分浸漬した際の測定値を塗布液のpHとした。

【0203】支持体としては、アルミニウム、亜鉛、鋼、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。本発明を感光性平版印刷版に適用するとき、支持体として、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理等が施されているアルミニウム板を用いることが好ましい。これらの処理には特開昭53-67507

号、同53-77702号、同53-123204号、同54-63902号、同54-92804号、同54-133903号、同55-128494号、同56-28893号、同56-51388号、同58-42493号、同58-209597号、同58-197090号、同59-182967号、同60-190392号、同62-160291号、同61-182950号、同63-99992号、特開平1-150583号、同1-154797号、同1-176594号、同1-188699号、同1-188395号、同1-215591号、同1-242289号、同1-249494号、同1-304993号、同2-16090号、同2-81692号、同2-107490号、同2-185493号、同3-104694号、同3-177528号、同4-176690号、同5-24376号、同5-24377号、同5-139067号、同6-247070号などに示される公知の方法を適用することができる。

【0204】砂目立て処理の方法としては、例えば機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独或いは組合せて用いることができる。

【0205】電解によりエッチングするには、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独乃至2種以上混合した浴を用いて行われる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリ或いは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

【0206】陽極酸化処理は、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化被膜量は1～50mg/dm<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは10～40mg/dm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは25～40mg/dm<sup>2</sup>である。陽極酸化被膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸浴液（リン酸8.5%液：35ml、酸化クロム（IV）：20gを1リットルの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、アルミニウム板の被膜溶解前後の重量変化測定から求められる。

【0207】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

【0208】支持体の裏面には、アルミニウムの陽極酸化皮膜の溶出を抑えるために、有機金属化合物或いは無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層或いは有機高分子化合物からなる被覆層（以下、バックコート層という。）を設けること

が好ましい。

【0209】バックコート層は、現像時にアルミニウムの溶出が抑えられる量を用いればよく、0.001以上10g/m<sup>2</sup>以下の範囲の塗布量が好ましく、より好ましくは、0.01以上1g/m<sup>2</sup>以下であり、0.02以上0.1g/m<sup>2</sup>以下が最も好ましい。

【0210】バックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆する方法としては種々の方法が適用できるが、上記の塗布量を確保する上で最も好ましいのは、バックコート層塗布液を作製して塗布、乾燥する方法である。

【0211】感応層を支持体の表面に塗布する方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、例えば、平版印刷版についていえば固形分として0.5～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0212】本発明の画像形成材料に対しては、波長400nm以上、特に700nm以上の光源を用い画像露光を行うことが好ましい。光源としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられる。出力はレーザービーム1本当たり50mW以上が適当であり、好ましくは100mW以上である。

### 【0213】〔3〕画像形成方法

本発明の画像形成材料に画像形成する方法としては、感応層に像様に露光を行った後、露光部の感応層を水系現像液を用いて除去する。像様に露光を行う手段として上述の赤外線レーザーを用いることが好ましい。具体的な方法として、現像液に補充液を添加しながら、連続処理を行う。本発明では現像液中に溶け出る感応層成分が現像液に影響を与えない分解物に限定されているため、現像液の補充は従来に比べて非常に低減でき、従って現像液の連続使用時間を延ばし、交換が不要な期間を長期にわたって確保することになり、連続処理量の大幅な増加にもつながる。しかも現像処理を低補充で抑えることができるで、廃液量の低減にもなり、環境的にも又衛生的にも優れた効果を期待できる。又、水溶性又は水分散性の樹脂を使用するので、水系現像液を使用することができ、取り扱い性に優れ、又環境への影響が低下し好ましい。

【0214】本発明における現像液への補充量は画像形成材料1m<sup>2</sup>当たり100ml以下が好ましく、50ml以下、特に25ml以下が最も好ましい。前記1m<sup>2</sup>当たりの補充量は、画像形成材料の現像処理による現像液活性度の低下分を補償するために必要な量である。これを検知するために、画像形成材料の処理面積の測定、現像液の電導度、pH、インピーダンスの測定、現像液への感応層成分の混入量の測定などを行い、あらかじめ設定された補充量を現像液に添加する方法が用いられる

が、検知にはいずれの方法を用いてもよい。又、補充のタイミングは連続処理における現像安定性に影響がない範囲で任意である。画像形成材料の現像処理以外の要因に対する補充として、空気中の炭酸ガスによる現像液活性の低下に対して補償するための補充を行うが、本発明の請求項で規定された補充量はこれを含めない。しかし、画像形成材料の現像処理に対応する補充量が低減可能であれば、この炭酸ガスの影響に対する補充を大幅に低減することができ、廃液量の低減に寄与することは明白である。

【0215】現像に用いられる現像液及び現像補充液としては、水系アルカリ現像液もしくは水系現像液が好適である。

【0216】上記水系現像液としては、アルコール類又はエーテル類等の有機溶媒、又は界面活性剤を0.1~5重量%有し、pHが4~12、好ましくは6~11の現像液を用いるのが好ましい。

【0217】水系アルカリ現像液は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。前記アルカリ金属塩の濃度は0.05以上20重量%以下の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは0.1以上10重量%以下である。

【0218】現像液及び現像補充液の珪酸塩濃度/アルカリ金属濃度(SiO<sub>2</sub>のモル濃度/アルカリ金属のモル濃度)は、0.15以上1.0以下が好ましく、又珪酸塩濃度が総重量に対して0.5以上5.0重量%以下が好ましい。特に好ましくは、現像液の珪酸塩濃度/アルカリ金属濃度が0.25以上0.75であり、珪酸塩濃度が1.0以上4.0重量%以下、現像補充液の珪酸塩濃度/アルカリ金属濃度が0.15以上0.5であり、珪酸塩濃度が1.0以上3.0重量%以下である。

【0219】又、特開平8-305039号、特開平8-160631号に記載された非珪酸系の現像液を適用することもできる。

【0220】現像液には、必要に応じアニオン、ノニオン、カチオン、又は両性の界面活性剤や有機溶剤を加えることができる。

【0221】アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、第2ナトリウムアルキルサルフェート等の炭素数8~22の高級アルコール硫酸エステル塩類、例えばアセチルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩等の様な脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、例えばアルキルベンゼンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩等の様なアルキルアリ

ールスルホン酸塩類、例えばC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>CON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na等の様なアルキルアミドのスルホン酸、例えばナトリウムスルホカク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホカクジヘキシルエステル等の二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0222】ノニオン界面活性剤としては、特開昭59-84241号、同62-168160号及び同62-175758号に開示のもの、カチオン界面活性剤としては、特開昭62-175757号に開示のもの、両性界面活性剤としては、例えばアルキルカルボキシペイシン型、アルキルアミノカルボン酸型、アルキルイミダゾリン型の化合物或いは、特公平1-57895号に開示されている有機ホウ素化合物等が挙げられる。界面活性剤は、使用時の現像液の総重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させておくことが適当である。

【0223】有機溶媒としては、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類等が有用である。

【0224】有機溶媒の含有量は使用時の現像液の総重量に対して0.1~5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることができることもできる。

【0225】上記現像液には、更に必要に応じ、アルカリ可溶性メルカプト化合物及び/又はチオエーテル化合物、水溶性還元剤、消泡剤及び硬水軟化剤の様な添加物を含有させることもできる。

【0226】又、本発明には公知のガム液、リンス液を用いることが出来る。ガム液は現像液のアルカリ成分除去のため酸や緩衝剤を添加することが好ましく、その他に親水性高分子化合物、キレート剤、潤滑剤、防腐剤及び可溶化剤等を添加することができる。ガム液に親水性高分子化合物を含む場合は現像後の版の傷や汚れを防ぐ保護剤としての機能も付加される。

【0227】乾燥時間は1~5秒が好ましい。乾燥時間が5秒を上回る時は本発明の効果が得られない。乾燥時間が1秒未満の場合には、感光性平版印刷版を十分に乾燥するために、版面を非常に高温にする必要があり、安全上、コスト上好ましくない。又乾燥方式としては、温風ヒーター、遠赤外線ヒーターなど公知の乾燥方式を用いることができる。乾燥工程では、ガム液中の溶媒が乾燥される必要がある。

【0228】そのために十分な、乾燥温度とヒーター容量を確保する必要がある。乾燥に必要な温度は、ガム液の成分によって異なるが、溶媒が水であるガム液の場合は、通常乾燥温度は55°C以上であることが好ましい。ヒーター容量は乾燥温度よりも重要である場合が多く、その容量は温風乾燥方式の場合は2.6 kW以上が好ましい。容量は大きい程よいが、コストとのバランスで2.6~7 kWが好ましい。

【0229】本発明の現像処理には例えば特開平5-188601号及び特願平9-143882号に示される自動現像機を用いる方法が有効である。又現像液、消去液、後処理液には、特願平8-56894号等に記載された処理剤を使用することができる。

【0230】露光後、現像前に画像形成材料の加熱処理を加えてもよい。この場合、80~200°C、好ましくは80~150°Cで5~10.0秒の加熱処理が好ましい。

【0231】加熱手段としては、赤外線ヒーターからの輻射、加熱ロールによるニップ等公知の方法を用いることができる。

【0232】又、現像後の画像形成材料を150~300°C、20~200秒程度のバーニング処理を行うことで感応層の機械的強度を飛躍的に向上させることができ、印刷版として使う場合には耐刷性を大幅に上げることができる。又、色素に赤外線吸収剤を用いる場合には、赤外線レーザーにより画像露光を行うのが効率的に

(感応層塗布液)

赤外吸収色素 (IR49)

酸発生剤 (例示化合物(12))

ヘキサメトキシメチルメラミン

高分子化合物 メチルメタクリレート/アクリル酸ソーダ

(組成比 70/30重量部 Mw=1万) の共重合体

染料 BOH

プロピレングリコールモノメチルエーテル

1部

3部

20部

75部

0.5部

1000部

得られた平版印刷版材料1に、以下に示す方法で画像を形成した。尚、上記高分子化合物は、本発明でいう「水溶性又は水分散性の樹脂」を意味する。

【0237】(画像露光及び現像) 平版印刷版材料1を半導体レーザー(波長830 nm、出力500 mW)で画像露光を行った。レーザー光径はピークにおける強度の1/e<sup>2</sup>で13 μmであった。又解像度は走査方向、副走査方向とも2000 dpiとした。画像露光の際、平版印刷版材料1を120°Cで1分間加熱処理し、その後27°Cの現像液(1%ブチルセロソルブ水溶液)に30秒間浸漬して現像し、非画像部(未露光部)を除去した後、水洗し平版印刷版1を製造した。

【0238】(平版印刷版2の作製) 高分子化合物をメチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体に変更した以外は上記と同様にして平版印刷版2を作製した。

も好ましい。

【0233】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、「部」は「重量部」を示す。

【0234】(感光性平版印刷版の作製) 厚さ0.24 mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を5%苛性ソーダ水溶液中で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル/lの塩酸水溶液中で温度25°C、電流密度60 A/dm<sup>2</sup>、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで、5%苛性ソーダ水溶液中で60°C、10秒間浸漬し、デスマット処理した後20%硫酸水溶液中で、温度20°C、電流密度3 A/dm<sup>2</sup>の条件で1分間陽極酸化処理を行った。更に30°Cの熱水で20秒間浸漬し、封孔処理を行い、80°Cで5分間乾燥した。このアルミニウム板の片方の面(裏面)に、JIS 3号珪酸ナトリウム水溶液(10 g/l)をワイヤーバーを用いて塗布し、90°Cで2分間乾燥し、裏面に被覆層を有するアルミニウム支持体を作製した。被覆層は乾燥重量として10 mg/m<sup>2</sup>となるように塗設した。

【0235】実施例1

〈平版印刷版1の作製〉前記支持体上に下記組成の感応層塗布液を乾燥後の膜厚が2 g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、90°Cで2分間乾燥して平版印刷版材料1を得た。

【0236】

【0239】〈平版印刷版3の作製〉高分子化合物をビニルフェノール/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体に変更した以外は上記と同様にして平版印刷版3を作製した。

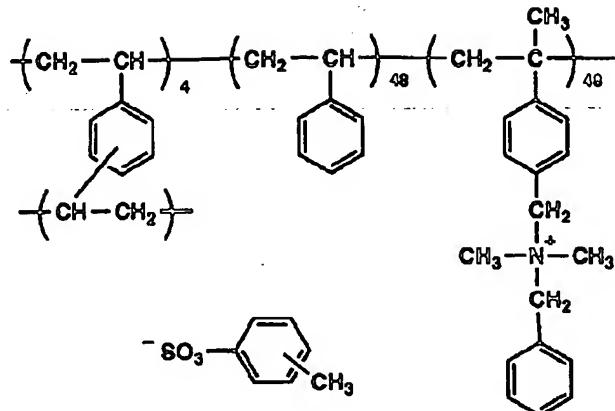
【0240】〈平版印刷版4の作製〉高分子化合物をヒドロキシフェニルメタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸ソーダ(組成比 20/10/40/20/10 Mw=3万)の共重合体に変更した以外は上記と同様にして平版印刷版4を作製した。

【0241】〈平版印刷版5の作製〉高分子化合物をメチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体50部、及び以下の化合物A 25部に変更した以外は上記と同様にして平版印刷版5を作製した。

【0242】

【化41】

## 化合物A



【0243】〈平版印刷版6の作製〉高分子化合物をヒドロキシフェニルメタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸ソーダ(組成比 20/10/40/20/10 Mw=3万)の共重合体50部、化合物A 25部に変更した以外は上記と同様にして平版印刷版6を作製した。

【0244】〈平版印刷版7の作製〉ヘキサメトキシメチルメラミンをテトラメトキシベンゾグアニンに変更した以外は上記平版印刷版6の作製と同様にして平版印刷版7を作製した。

【0245】〈平版印刷版8の作製〉ヘキサメトキシメチルメラミンを以下のアルカリ可溶性アクリル共重合体に変更した以外は上記平版印刷版6の作製と同様にして平版印刷版8を作製した。

【0246】(アルカリ可溶性アクリル共重合体の合成) 温度計、還流冷却管、攪拌装置、加熱装置、窒素氣流導入管を備えた500m1の四首フラスコ中に、アセトン125m1とメタノール125m1の混合溶媒を入れ、モノマーとしてエチルアクリレート9.0g(0.09mol)、エチルメタクリレート34.2g(0.30mol)、アクリロニトリル15.9g(0.30mol)、メタクリル酸0.86g(0.01mol)、ビニルベンジルアセテート35.2g(0.2mol)、及び4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド51.6g(0.30mol)を溶解した。更に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3.28g(0.02mol)を溶解し、窒素氣流下で強攪拌しながら加熱し、約60°Cで6時間還流させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却させた後、水中に投じて高分子化合物を沈殿させた。これをろ取り、50°Cで24時間真空乾燥させたところ、アルカリ可溶性アクリル共重合体が100g得られた。モノマー合計量からの収率は90%であった。

【0247】得られたアルカリ可溶性アクリル共重合体の重量平均分子量は、(GPC)によりプルラン標準、

N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒で測定したところ、50,000であった。

【0248】〈平版印刷版9の作製〉ヘキサメトキシメチルメラミンを2,6-ビス(1-ヒドロキシイソプロピル)ナフタレンに変更した以外は上記平版印刷版6の作製と同様にして平版印刷版9を作製した。

【0249】〈平版印刷版10の作製〉赤外線吸収色素をIR25に変更した以外は上記平版印刷版6の作製と同様にして平版印刷版10を作製した。

【0250】〈平版印刷版11の作製〉赤外線吸収色素をIR29に変更した以外は上記平版印刷版6の作製と同様にして平版印刷版11を作製した。

【0251】〈平版印刷版12の作製〉赤外線吸収色素をIR14に変更し、又露光にYAGレーザーを使用した以外は平版印刷版6の作製と同様にして平版印刷版12を作製した。

【0252】〈平版印刷版13の作製 比較例〉高分子化合物を以下のノボラック樹脂に変更した以外は上記平版印刷版1の作製と同様にして平版印刷版13を作製した。

【0253】ノボラック樹脂:フェノールとm-,p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共縮合化合物(Mn=500, Mw=2500、フェノール:m-クレゾール:p-クレゾールのモル比が20:48:32)

〈平版印刷版14の作製 比較例〉高分子化合物を以下のポリビニルフェノールに変更した以外は上記平版印刷版1の作製と同様にして平版印刷版14を作製した。

【0254】得られた平版印刷版1~14を以下のように評価した。

【0255】(感度及び現像時間) 感度は露光部が現像されるに必要な露光エネルギー(mJ/cm<sup>2</sup>)で評価した。又それに要する時間を現像時間とする。

【0256】得られた結果を以下の表1に示す。

【0257】

【表1】

平版 印刷版	感度 (mj/ m <sup>2</sup> )	現像時間 (秒)	印刷物	備考
1	300	60	良好	本発明
2	300	50	良好	本発明
3	250	60	良好	本発明
4	220	50	良好	本発明
5	230	40	良好	本発明
6	200	35	良好	本発明
7	200	40	良好	本発明
8	350	60	良好	本発明
9	400	60	良好	本発明
10	250	50	良好	本発明
11	500	60	良好	本発明
12	200	35	良好	本発明
13	現像不能	-	-	比較例
14	現像不能	-	-	比較例

【0258】表1から明らかなように、本発明を採用した平版印刷版1～12は良好な感度と、短時間での現像性を有し、印刷版として使用しても非常に良好な印刷物が得られるなど、水系現像可能なことが分かる。特に平版印刷版4～7、12は本発明の効果を顕著に優れたものとしている。しかしながら比較用の平版印刷版13及び14は、水溶性又は水分散性の樹脂を一切含有してないため、現像不良を起こし、実用に耐えないことが分かる。

【0259】

【発明の効果】本発明により、水系現像を行っても良好な感度と短時間での現像性を有し、しかも印刷版として使用しても非常に良好な印刷物が得られるという顕著に優れた効果を奏する。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 03 F 7/00

識別記号

503

F I

B 41 M 5/26

S